



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Soraia Alexandra da Silva Henriques

Implementação e Validação de Métodos de Ensaio em Águas Residuais

Estágio

Orientado por:

Doutora Cecília Baptista, Instituto Politécnico de Tomar

Doutora Dina Mateus, Instituto Politécnico de Tomar

Relatório de estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar
para cumprimento dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Mestre
em Tecnologia Química

Tomar/novembro/2019

*“O caminho do sucesso é para aqueles que querem trabalhar,
e não para aqueles que querem desistir no meio do caminho.”*

- Rosenberg Tavares

Agradecimentos

O presente relatório apenas foi possível devido à contribuição de várias pessoas, às quais não posso deixar de prestar os mais sinceros agradecimentos.

Ao Instituto Politécnico de Tomar, instituição que me acolheu durante estes anos e me deu a oportunidade de abrir horizontes e aprofundar conhecimentos.

Um especial agradecimento às minhas orientadoras do IPT, Prof^a Cecília Baptista e Prof^a Dina Mateus pela sua disponibilidade, pelo apoio e incentivo, pelas valiosas sugestões e por todos os ensinamentos transmitidos.

À Caima-Indústria de Celulose S.A. pela oportunidade que me foi concedida para realizar este estágio curricular nas suas instalações.

Ao Engenheiro Samuel Peres, meu orientador na Caima, agradeço o tema proposto para esta tese assim como o fornecimento de documentação, a indicação de bibliografia e outros elementos para consulta, que muito ajudaram no desenvolvimento deste trabalho. Um muito obrigada por todo o apoio, disponibilidade e conhecimento demonstrado e transmitido ao longo deste estágio. Bem como por ter, sempre demonstrado confiança nas minhas capacidades para a validação dos métodos.

Aos meus colegas da Caima, em especial ao Alexandre, à Mihaela, à Sílvia, ao Sérgio e à Ângela, pela disponibilidade e pela partilha de conhecimento que enriqueceram muito este trabalho.

Aos meus pais, por todos os sacrifícios, pela força que sempre transmitiram e pelo incondicional apoio. O percurso académico até agora realizado não seria possível sem eles. Igualmente, devo um especial agradecimento à minha irmã e namorado por toda a amizade, paciência e auxílio prestado.

Por fim, aos meus amigos, por todas as vivências, pela motivação, pelos conselhos e infindável companheirismo, um bem-hajam!

Resumo

Os efluentes líquidos gerados na indústria do setor de celulose e papel são provenientes das operações de cozimento e branqueamento, sendo por isso ricos em compostos orgânicos originados da degradação dos constituintes da madeira, maioritariamente de lenhina. Em geral, os poluentes podem ser avaliados através de análises de turbidez, sólidos, cor, condutividade, pH, carência química de oxigênio e carência bioquímica de oxigênio. A concentração de cada contaminante varia de acordo com o processo de cozimento utilizado para produção de pasta celulósica, matéria-prima e quantidade de água empregue.

O principal objetivo deste estágio consistiu na implementação e na validação de três métodos de ensaio a efluentes líquidos tratados na Estação de Tratamento de Águas Residuais da Caima – Indústria de Celulose S.A.. O primeiro refere-se à determinação da cor, por espectrofotometria. O segundo método alude à determinação de sulfatos pelo método gravimétrico com ignição do resíduo. E o terceiro método refere-se à determinação da condutividade pelo método condutimétrico. Uma vez validados os métodos serão, posteriormente, submetidos a acreditação pelo Instituto Português de Acreditação.

Palavras-chave: águas residuais, validação, implementação, cor, sulfatos, condutividade

Abstract

The liquid effluents generated in the pulp and paper industry come from cooking and bleaching operations, therefore rich in organic compounds originated from the degradation of the constituents of wood, mostly lignin. In general, pollutants can be evaluated through turbidity, solids, color, conductivity, pH, chemical oxygen demand and biochemical oxygen demand. The concentration of each contaminant varies according to the cooking process used for cellulosic pulp production, raw material and amount of water used.

The main objective of this internship was the implementation and validation of three test methods in liquid effluents wastewater treatment plant in the Caima – Indústria de Celulose S.A. The first refers to color determination, by spectrophotometry. The second method alludes to the determination of sulfates by the gravimetric method with ignition of the residue. And the third method refers to the determination of conductivity by conductometry. Once validated the methods will be subsequently submitted to accreditation by the Portuguese Institute of Accreditation

Keywords: wastewater, validation, implementation, color, sulfates, conductivity

Índice

1.	Introdução.....	1
2.	Enquadramento da Caima-Indústria de Celulose, S.A.....	3
2.1.	Historial da Empresa.....	3
2.2.	Descrição Processual	5
2.2.1.	Produção de Pasta.....	6
2.2.1.1.	Processamento da Madeira	6
2.2.1.2.	Cozimento.....	8
2.2.1.3.	Crivagem e Lavagem.....	9
2.2.1.4.	Branqueamento	11
2.2.1.5.	Secagem.....	12
2.2.2.	Produção de Energia e Recuperação de Químicos	13
2.3.	Pasta Solúvel e Produção de Viscose	13
3.	Introdução ao Processo de Tratamento de Efluentes	17
3.1.	Parâmetros Envolvidos na Qualidade da Água.....	18
3.1.1.	Cor	19
3.1.2.	Turbidez.....	20
3.1.3.	Condutividade.....	20
3.1.4.	Sulfatos	21
3.1.5.	Sólidos Totais	21
3.1.6.	Matéria Orgânica	22
3.2.	ETAR da Caima-Indústria de Celulose, S.A.	23
4.	Validação de Métodos	27
4.1.	Validação Indireta.....	28
4.1.1.	Especificidade e Seletividade	28
4.1.2.	Quantificação.....	29
4.1.2.1.	Curvas de Calibração.....	29
4.1.2.2.	Limites Analíticos dos Métodos de Ensaio	32
4.1.2.3.	Sensibilidade.....	34
4.1.3.	Precisão.....	35
4.1.3.1.	Repetibilidade.....	35
4.1.3.2.	Reprodutibilidade	36
4.1.3.3.	Precisão Intermédia	37

4.1.3.4. Robustez	38
4.2. Avaliação Direta	38
4.2.1. Materiais de Referência Certificados	38
4.2.2. Ensaio Interlaboratoriais	39
4.2.3. Testes Comparativos	40
4.3. Estimativa de Incertezas	40
4.3.1. Abordagem “Passo a Passo”	41
4.3.2. Abordagens Empíricas.....	42
4.4. Cartas de Controlo	42
5. Materiais e Métodos	47
5.1 Determinação da Cor	47
5.1.1. Procedimento	47
5.2. Determinação do Teor de Sulfatos.....	47
5.2.1. Procedimento	47
5.3. Determinação da Condutividade.....	49
5.3.1. Procedimento	49
6. Apresentação e Discussão de Resultados.....	51
6.1. Validação Indireta da Determinação da Cor.....	51
6.1.1. Quantificação.....	51
6.1.1.1. Curva de Calibração	51
6.1.1.2. Limiares Analíticos do Método de Ensaio	55
6.1.1.3. Sensibilidade.....	56
6.1.2. Precisão.....	56
6.1.2.1. Repetibilidade.....	56
6.1.2.2. Precisão Intermédia	58
6.1.3. Incerteza do Método de Análise	61
6.1.3.1. Incerteza Associada à Interpolação na Curva de Calibração.....	61
6.1.4. Cartas de Controlo	66
6.2. Validação Indireta da Determinação do Teor de Sulfatos	70
6.2.1. Quantificação.....	71
6.2.1.1. Limiares Analíticos do Método de Ensaio	71
6.2.2. Precisão.....	72
6.2.2.1. Repetibilidade.....	72

6.2.2.2. Precisão Intermédia	73
6.2.3. Incerteza do Método de Análise	75
6.2.4. Cartas de Controlo	77
6.3. Validação Indireta da Determinação da Condutividade	78
6.3.1. Quantificação.....	79
6.3.1.1. Limiares Analíticos do Método de Ensaio	79
6.3.2. Precisão.....	80
6.3.2.1. Repetibilidade.....	80
6.3.2.2. Precisão Intermédia	81
6.3.3. Incerteza do Método de Análise	83
6.3.4. Cartas de Controlo	84
7. Conclusão	89
Bibliografia.....	93
ANEXO I – ISO 7870-2	i
ANEXO II – ESTUDO DA LINEARIDADE DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	iii
ANEXO III - DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE AMOSTRA A UTILIZAR PARA A DETERMINAÇÃO DE SO_4^{2-}	iv
ANEXO IV – CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO	vi

Índice de Figuras

Figura 1 – Instalações da Caima.....	3
Figura 2 – Fardo de pasta solúvel embalado e devidamente identificado	6
Figura 3 – Alimentação de madeira com casca ao descascador	7
Figura 4 – Aspeto da pasta ao longo da sequência de branqueamento	11
Figura 5 – Linha de embalagem da pasta branqueada.....	13
Figura 6 – Diagrama do sistema de tratamento da ETARI	25
Figura 7 - Representação gráfica da carta de controlo de indivíduos, estando representado a laranja a linha central, a verde as linhas de aviso e a vermelho as linhas de controlo	43
Figura 8 – Curva de calibração após o teste da linearidade	54
Figura 9 – Carta de controlo de indivíduos da amostra de efluente tratado	67
Figura 10 - Carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado.....	68
Figura 11 - Carta de controlo de indivíduos do padrão de 100 mg/L	69
Figura 12 - Carta de amplitudes móveis do padrão de 100 mg/L	70
Figura 13 – Carta de controlo de indivíduos para amostra de efluente tratado	77
Figura 14 - Carta de amplitudes móveis para o efluente tratado	78
Figura 15 - Carta de controlo de indivíduos para a amostra de efluente tratado.....	84
Figura 16 – Carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado	85
Figura 17 – Carta de controlo de indivíduos do padrão de 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$	86
Figura 18 – Carta de amplitudes móveis do padrão de 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$	87
Figura 19 – Função de calibração linear.....	iv
Figura 20 – Função de calibração não linear	iv

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Evolução da Caima-Indústria de Celulose, S.A.....	4
Tabela 2 – Teste de homogeneidade de variâncias para os padrões de menor e maior concentração	52
Tabela 3 – Determinação da média e do desvio-padrão dos extremos da gama de trabalho	52
Tabela 4 – Dados obtidos para a determinação inicial das três curvas de calibração ...	53
Tabela 5 – Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)	56
Tabela 6 - Avaliação da repetibilidade para a amostra de efluente tratado: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)	57
Tabela 7 - Avaliação da precisão intermédia no padrão de 100 mg/L e na amostra de efluente tratado: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)	58
Tabela 8 – Parâmetros calculados para a validação do método da determinação da cor	60
Tabela 9 - Determinação da incerteza padrão do balão volumétrico e das pipetas utilizadas	64
Tabela 10 – Determinação da incerteza associada à concentração de cada um dos padrões de trabalho	65
Tabela 11 - Ensaio em branco em situação de rotina	71
Tabela 12 - Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)	73
Tabela 13 - Avaliação da precisão intermédia: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)	74
Tabela 14 - Parâmetros calculados para a validação do método da determinação do teor em sulfatos.....	75
Tabela 15 - Determinação da incerteza padrão associada ao volume	76
Tabela 16 – Determinação dos limiares analíticos do método	79
Tabela 17 - Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)	80
Tabela 18 - Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)	81

Tabela 19 - Avaliação da precisão intermédia: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r) 82

Tabela 20 – Parâmetros calculados para a validação do método da determinação da cor 83

Tabela 21 – Fatores para o cálculo dos limites de controlo..... i

Lista de Abreviaturas

CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio

COT – Carbono Orgânico Total

CQO – Carência Química de Oxigénio

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

IEC – *International Electrotechnical Commission*

IPAC – Instituto Português de Acreditação

ISO – *International Organization for Standardization*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

L.D. – Limite de Detecção

L.Q. – Limite de Quantificação

LAI – Linha de Aviso Inferior

LAS – Linha de Aviso Superior

LC – Linha central

LCI – Linha de Controlo Inferior

LCS – Linha de Controlo Superior

MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*

MRC – Materiais de Referência Certificados

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SFT – Sólidos Fixos Totais

SMEWW – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

SST – Sólidos Suspensos Totais

SVT – Sólidos Voláteis Totais

TFC – Totalmente Isento de Cloro

1. Introdução

A água é um bem essencial para a sobrevivência de todas as espécies de vida existentes na Terra. No entanto, o seu consumo tem aumentado bastante nas últimas décadas, devido essencialmente à utilização excessiva por parte da população e dos sectores agrícola e industrial, como consequência do aumento exponencial da população mundial (Albuquerque & Monte, 2010).

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de variadas formas, tais como: lavagens de máquinas, tubagens e pisos; águas de sistemas de refrigeração e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos. As águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos. Além da utilização industrial da água, esta também é utilizada para fins sanitários, sendo também estes efluentes, na maior parte das vezes, tratados internamente pela indústria, separados em tratamentos específicos ou tratados conjuntamente nas etapas biológicas dos tratamentos de efluentes industriais.

A poluição gerada por efluentes líquidos deve ser controlada inicialmente na origem, nomeadamente através de reduções de perdas nos processos, utilizando processos mais modernos ou otimizando o processo e reduzindo o consumo de água. Depois da otimização do processo industrial, devem ser usados sistemas de tratamento de efluentes, os quais têm como principal objetivo remover os poluentes das águas residuais, de modo a que as mesmas sejam descarregadas no meio ambiente em condições que não provoquem desequilíbrios ecológicos ou que, como objetivo último, possam ser reutilizadas (Giordano, n.d).

Este estágio foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular trabalho final de mestrado, do Mestrado em Tecnologia Química, com a duração de cinco meses.

Este relatório de estágio foi organizado em sete capítulos, sendo que no capítulo 2 é feito o enquadramento da empresa, bem como uma descrição processual de produção de pasta, produção de energia e recuperação de químicos.

O capítulo 3 corresponde à introdução do processo de tratamento de efluentes, no qual se resume informação descrita em diversa literatura da especialidade. É também descrita a estação de tratamento de efluentes da Caima - Indústria de Celulose, S.A..

Posteriormente no capítulo 4 encontram-se descritos todos os conceitos e procedimentos necessários ao processo de validação de métodos analíticos.

No capítulo 5 estão descritos os princípios dos métodos implementados no decorrer deste estágio, bem como material e reagentes utilizados.

Do capítulo 6 constam todos os resultados obtidos na determinação dos diversos parâmetros que fazem parte do processo de validação dos métodos analíticos estudados.

Finalmente, no capítulo 7 apresentam-se as conclusões finais deste trabalho.

2. Enquadramento da Caima-Indústria de Celulose, S.A

2.1. Historial da Empresa

A Caima-Indústria de Celulose, S.A (doravante designada por Caima, figura 1) é uma empresa centenária, tendo completado no passado ano o seu 130º aniversário. Na sua origem esteve a empresa The Caima Timber Estate and Wood Pulp Company Ltd. fundada em 17 de maio de 1888 com o objetivo de produzir pasta para papel.



Figura 1 – Instalações da Caima

Em 2012, a Caima resolveu apostar num novo mercado mantendo a configuração da fábrica, passando a produzir apenas pasta solúvel destinada maioritariamente à produção de viscose utilizada na indústria têxtil e destinada ao mercado asiático. A consolidação da presença no mercado da pasta solúvel suporta a decisão de investimento na conversão da fábrica, iniciando-se em 2014 o processo de transformação fabril com o objetivo de iniciar o fabrico de pasta solúvel de elevada qualidade e otimizar a capacidade de produção. A Caima é a única empresa em Portugal e uma das poucas na Europa a produzir pasta solúvel pelo processo do bissulfito de magnésio, tendo a capacidade de produzir cerca de 125 mil toneladas de pasta por ano (Altrinews, 2018).

Na tabela 1 apresenta-se uma resenha histórica da empresa desde a sua fundação até ao início da corrente década, período de alterações profundas na filosofia de produção.

Tabela 1 – Evolução da Caima-Indústria de Celulose, S.A.

1891 - Inauguração da Fábrica de Pasta de Papel da <i>The Caima Timber Estate & Wood Pulp Company, Ltd.</i> , em Albergaria, produzindo pasta pelo processo do bissulfito de cálcio a partir de madeira de pinheiro
1907 - Início da produção experimental de pasta de papel a partir de eucalipto, promovida pelo inovador E. D. Bergqvist
1956 - A <i>holding Eucalyptus Pulp Mills Ltd</i> decide construir uma nova fábrica em Constância, com processo bissulfito de cálcio
1957 - Arranque da produção de pasta branqueada de eucalipto em Albergaria
1960 - Construção da Fábrica de Constância, da <i>Caima Pulp C.º, Ltd.</i>
1977 - Entra ao serviço a ETAR da Fábrica de Constância
1980 - Arranque de uma instalação de tratamento biológico do efluente geral da Fábrica de Constância
1991 - Início da produção de pasta totalmente isenta de cloro (TFC)
1992 - Alteração do processo da Fábrica de Albergaria para o fabrico da pasta pelo bissulfito de magnésio ($Mg(HSO_3)_2$) como tinha já acontecido em Constância
1993 - A laboração em Albergaria-a-Velha é suspensa de forma permanente
1994 - As instalações da fábrica, no rio Caima, são adquiridas pela papelreira REFICEL – Sociedade e Recuperação de Fibras Celulósicas e é assinado o protocolo com a Câmara Municipal de Constância para o tratamento do efluente Municipal na ETAR da Caima
1997 - <i>COFINA</i> adquire a participação dos acionistas britânicos, passando a empresa, pela primeira vez, a ser controlada por acionistas portugueses
2000 - Arranque da primeira central a biomassa, passando a empresa a valorizar energeticamente a biomassa de eucalipto
2002 - Constituição da Caima – Indústria de Celulose, S.A. e transformação da Companhia de Celulose do Caima em S.G.P.S.
2004 - Remodelação do tratamento aeróbio com a implementação da tecnologia <i>Moving Bed Biofilm Reactor</i> (MBBR)
2006-2008 - Desenvolvimento do projeto de <i>I&D</i> para produção de pasta solúvel e estudo do potencial de biorrefinaria
2011 - Início dos testes para produção de pasta solúvel

Da biorrefinaria de madeira de eucalipto podem obter-se produtos químicos como bioetanol, ácido acético, furfural, adoçantes naturais (xilitol, xiloses), vanilina ou linhosulfonato, destinados à indústria química, para além da celulose. Estes produtos permitem produzir seda artificial, filmes de celofane, película fotográfica, lacas, vernizes, filtros de automóvel, filtros de cigarros, adesivos ou emulsificantes para a indústria alimentar (Grupo Altri, 2017).

2.2. Descrição Processual

O processo de produção de pasta inicia-se com a receção e inspeção da matéria-prima, o eucalipto. A madeira é proveniente de florestas plantadas e geridas de acordo com rigorosos critérios de sustentabilidade e responsabilidade ambiental. Após inspecionada, a madeira em rolaria é descarregada em pilhas, procedendo-se ao seu descasque e destroçamento, dando origem à estilha. A estilha é alimentada a um conjunto de digestores descontínuos, onde se precede ao seu cozimento. A madeira é sujeita a um processo químico com bissulfito de magnésio, que vai separar os seus constituintes, dissolvendo maioritariamente a lenhina. De seguida, a madeira cozida é descarregada para o tanque de descarga de pasta que alimenta o processo que passa a ser contínuo a partir deste ponto (Grupo Altri, 2017). Posteriormente a pasta é lavada apenas com água, sendo removidos produtos residuais, orgânicos e inorgânicos (Grupo Altri, 2017), resultantes do cozimento e ficando apenas as fibras de celulose. A pasta é alimentada de imediato à operação de branqueamento.

O licor negro que resulta do processo é concentrado e queimado, produzindo vapor de alta pressão que vai ser alimentado à fábrica e às turbinas para produção de energia elétrica.

A pasta contendo celulose e alguma lenhina residual é branqueada recorrendo a agentes isentos de cloro: oxigénio, peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio (Grupo Altri, 2017). Realizado ao longo de três estágios, é este processo que define as características finais mais importantes da pasta e que a diferenciam conforme a aplicação a que se destina. Na tiragem de pasta, as fibras formam uma folha espessa sobre uma tela em movimento, originada por uma suspensão muito diluída, constituída por 99% de água e 1% de fibra. Na saída do formador a folha é prensada e seca através de um sistema compacto de secagem com ar quente ou com vapor. Por fim, a folha final é cortada em

folhas mais pequenas que são empilhadas em fardos de aproximadamente 200 kg, sendo estes devidamente embalados e marcados, figura 2.



Figura 2 – Fardo de pasta solúvel embalado e devidamente identificado

2.2.1. Produção de Pasta

O processo de produção de pasta ao sulfito utiliza o dióxido de enxofre (SO_2) e um elemento químico que pode ser cálcio, sódio ou magnésio, com o objetivo de ser utilizado como “ácido de cozimento”. A escolha do elemento químico a utilizar tem impacto em termos de recuperação química, sendo que dos três compostos, apenas o uso de cálcio não permite a sua posterior recuperação.

Em termos globais o processo inicia-se com a receção da madeira em parque. Posteriormente esta madeira sofre um processo sequencial que envolve o cozimento, a crivagem, a lavagem, o branqueamento e a secagem até obter o produto final. Paralelamente ao processo de produção de pasta, o processo de preparação do ácido que é utilizado no cozimento envolve etapas de evaporação do efluente do processo produtivo (Suhr et al., 2015).

2.2.1.1. Processamento da Madeira

A madeira usada no processo de produção de pasta de celulose é madeira de eucalipto e pode chegar à fábrica na forma de troncos com casca, sem casca ou na forma de estilha e deve respeitar as especificações contratadas com os fornecedores (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d).

A madeira quando rececionada em rolos, com diferentes origens, passa por um processo de aceitação. É armazenada em pilhas, pronta para ser utilizada.

A preparação da madeira divide-se em duas linhas: uma das linhas é destinada à madeira que chega ao parque com casca e que necessita ser descascada, a outra destina-se à madeira sem casca. Na linha de madeira sem casca, os toros são transportados por um transportador de correntes desde a mesa de alimentação até ao tambor lavador que trabalha parcialmente mergulhado em água, para lavar a madeira descascada antes de ser destroçada. Esta passa ainda por rolos de bicos que retiram o lixo de maiores dimensões da madeira. Na linha de madeira com casca os toros necessitam de ser previamente alinhados antes de entrar no descascador, figura 3. O destroçador consiste num tambor giratório onde os toros são descascados por fricção contra as paredes do descascador e por fricção entre eles. A madeira descascada sai pela frente do descascador e a casca é recolhida pela parte inferior e encaminhada para o destroçador de biomassa para ser queimada na caldeira (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d).



Figura 3 – Alimentação de madeira com casca ao descascador

Após o descasque, os rolos são destroçados sendo transformados em estilha (pequenas aparas de madeira adaptadas ao ataque químico a que serão sujeitas no cozimento). A estilha é então crivada, com o objetivo de garantir a eficiência do cozimento e indispensável para que as qualidades do produto final sejam as desejadas. Nesta etapa deve garantir-se a uniformidade em termos de dimensão da estilha (Suhr et al., 2015). A estilha de menor tamanho implica uma maior degradação das fibras de celulose, menor duração das lâminas, menor capacidade do destroçador e maior quantidade de madeira que será transformada em serradura. Já a estilha de maior dimensão aumenta o número de incozidos, uma vez que dificulta a impregnação da estilha com os reagentes do cozimento (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d).

Após o destroçamento a madeira sob a forma de estilha é encaminhada para o processo de cozimento ou armazenada para posterior utilização (Suhr et al., 2015). A serradura resultante do corte é enviada para os silos de serradura para ser vendida posteriormente. Já os cavacos de maiores dimensões são destrocados e crivados novamente, entrando normalmente no processo produtivo (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d).

2.2.1.2. Cozimento

A Caima produz pasta solúvel através de um processo ao sulfito ácido. A natureza do cozimento é conveniente à produção de pasta solúvel, uma vez que durante o cozimento são removidos grande parte dos elementos indesejáveis, nomeadamente as hemiceluloses e a lenhina.

O cozimento é a etapa processual realizada na secção dos digestores e tem por finalidade dissolver a lenhina existente na madeira, permitindo assim a separação da celulose sem a degradar. A lenhina, para além de ser um componente cromóforo, é o elemento responsável por conferir à madeira a sua estrutura rígida, sendo desta forma o principal componente a eliminar.

A estilha e o ácido de cozimento são colocados em digestores do tipo *batch*, onde é realizado o cozimento a elevada pressão e temperatura. O aquecimento é realizado por vapor, em permutadores de calor exteriores ao digestor, sendo o ácido recirculado permanentemente. O ácido sai pelos crivos situados a meia altura do digestor e reentra pelo fundo e pelo topo proporcionando assim a homogeneização da temperatura e impregnação permanente de toda a massa.

Para a obtenção de bons rendimentos no cozimento é necessário controlar as variáveis de cozimento, nomeadamente a qualidade do ácido e o tamanho da estilha. A estilha deve ser o mais uniforme possível, uma vez que, tal como referido atrás, variações de tamanhos irão originar uma maior quantidade de incozidos, afetando o rendimento e o ritmo de processo (afeta o tempo de descarga) (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d). A quantidade de ácido de cozimento utilizada é determinada pelo seu conteúdo em SO₂ total, SO₂ combinado, SO₂ livre e óxido de magnésio (MgO), sendo o agente ativo do cozimento o SO₂ livre.

Do processo de cozimento da madeira obtém-se uma fase sólida – a pasta de celulose e uma fase líquida – o licor negro. Quando é atingida uma certa dissolução de lenhina e na pasta permanece uma determinada fração específica de lenhina residual, o

conteúdo do digestor é despejado no tanque de armazenamento chamado *blow tank*. Através da determinação do número kappa sabe-se se o teor de lenhina residual na pasta é atingido, caso contrário apenas no cozimento seguinte se fazem alterações a nível de temperatura. O processo de cozimento termina quando ainda existe nas fibras uma quantidade considerável de lenhina pois, um prolongado período de cozimento, necessário para remover toda a lenhina, levaria a uma redução na resistência da pasta. A restante lenhina é removida ou oxidada no processo de branqueamento (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d).

2.2.1.3. Crivagem e Lavagem

O processo de crivagem e lavagem da pasta tem como objetivo remover os nós da madeira que não reagiram no processo de cozimento, assim como a recuperação de fibras, recorrendo a crivos de nós e fluxos de licor. Os nós são encaminhados para a central de biomassa, onde são incinerados tendo como objetivo a recuperação energética (Suhr et al., 2015).

A lavagem da pasta é um processo necessário dado que a pasta descarregada dos digestores contém ácido de cozimento e lenhina dissolvida da madeira. Estas substâncias, pasta e licor negro, devem ser separadas por razões ambientais e económicas. Em termos ambientais o objetivo é que a lavagem seja o mais completa possível, produzindo assim a menor quantidade possível de filtrado. Em termos económicos pretende-se a recuperação dos químicos de cozimento e branqueamento (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d). O processo de lavagem da pasta pode ser dividido em quatro operações: crivagem, lavagem, depuração e prensagem.

Do *blow-tank*, a pasta é enviada para um dos *knotters* (crivos de nós) instalados para remoção dos nós e *shives* antes de ser lavada no lavador horizontal. Os nós e os incozidos que são retirados do crivo pela linha do rejeito passam por um lavador de nós e por um crivo secundário para remover a fibra que ainda possa ir no rejeitado.

A pasta que alimenta o lavador horizontal vem misturada com o licor de cozimento rico em lenhina dissolvida e monossacarídeos provenientes da hidrólise ácida das hemiceluloses da madeira. Estas substâncias encontram-se distribuídas em duas fases: uma fase livre (fase que se encontra misturada com as fibras e aglomerados de fibras) e outra fase ligada com as fibras (onde as substâncias se encontram ligadas à superfície e lúmen da fibra). A parte livre é aquela que tem mais facilidade de ser removida quer por diluição com líquido de lavagem seguida de espessamento, quer por deslocamento do

licor com líquido de lavagem ou combinação de ambos. Já a fase ligada com a fibra só pode ser removida por difusão ou capilaridade. A lavagem por diluição e espessamento baseia-se na diluição do licor por um de menor densidade, seguido de um novo espessamento da pasta repetidas vezes. A lavagem por deslocamento tem como princípio a substituição do licor pelo líquido de lavagem. O lavador horizontal composto por caixas de vácuo cobertas por *foils* de polietileno de alta densidade e alta massa molecular, sobre a qual passa uma tela onde é depositada a pasta. A pasta entra no lavador horizontal através de um coletor com orifícios que permite uma distribuição transversal uniforme da pasta na tela na caixa de chegada. Uma vez na tela, a pasta avança na máquina sendo lavada em contracorrente com licor fraco. O vácuo o lavador horizontal é feito por um ventilador que, por sua vez faz pressão à caixa de chegada da máquina para que a distribuição da pasta seja feita de forma mais uniforme. No final do lavador horizontal, a pasta lavada passa por um rolo pressor e é destacada da tela por uma régua para um desintegrador e diluída para um tanque antes de ser depurada. Como existe muita fibra que vai agarrada à tela, na parte inferior existe um conjunto de rolos e chuveiros que fazem a lavagem da tela antes de esta receber novamente a pasta na caixa de chegada.

Seguidamente, a pasta lavada ainda tem na sua composição *shives* que podem ser removidos antes de ser branqueada através da depuração.

No seguimento da depuração e para finalizar o processo de lavagem da pasta encontra-se uma etapa de lavagem por prensagem composta por duas prensas, a DPA-921 e a DPA-928. Estas prensas são compostas por dois rolos rotativos e um destroçador no topo dos mesmos que puxam a pasta lavada para um parafuso onde é feita a diluição para se conseguir bombear a pasta para a prensa seguinte. Nas prensas são usados os dois princípios de lavagem, diluição e espessamento e deslocamento, existindo uma zona onde o licor é substituído pelo líquido de lavagem e outra onde é feito o espessamento da pasta por prensagem até se obterem consistências mais altas (32%).

Contrariamente ao usual funcionamento da lavagem de pasta crua, as prensas não funcionam em contracorrente, uma vez que a DPA-928 está atualmente a ser utilizada como removedor de cálcio. Para isso é alimentado ácido sulfúrico à água de lavagem (pH=1.85) e todo o *overflow* da prensa é enviado diretamente para a ETAR. Já a DPA-921 encontra-se a funcionar em contracorrente com as etapas que a precedem, ou seja, todo o filtrado retirado da prensa é utilizado para acertos de consistência e para lavagem no lavador horizontal (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d).

2.2.1.4. Branqueamento

A pasta crua contém um teor de lenhina residual considerável que confere à pasta propriedades indesejadas, nomeadamente viscosidades altas, brancuras baixas e índices kappa altos. O processo de branqueamento da pasta consiste essencialmente em métodos de remoção da lenhina. Na Caima este é obtido utilizando a sequência de branqueamento: E-O-P (Extração alcalina - Deslenhificação com oxigénio - Branqueamento com peróxido de hidrogénio) (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d), figura 4.

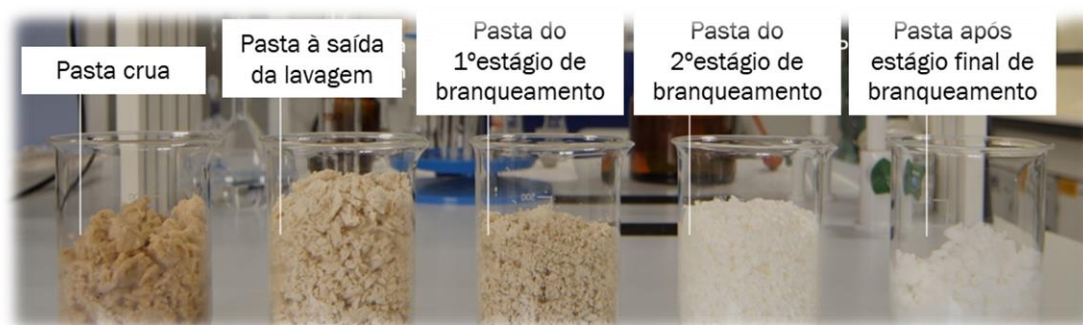


Figura 4 – Aspeto da pasta ao longo da sequência de branqueamento

A pasta crua é transferida para o reator do estágio de extração passando por dois misturadores onde é feita a mistura dos químicos e a adição de vapor para se atingir a temperatura de reação. O reator do estágio “E” consiste numa torre de fluxo ascendente com um tempo de residência de cerca de 60 minutos, a 105 °C. Nesta etapa o principal químico de extração é o hidróxido de sódio, responsável pela solubilização da lenhina residual e dos monossacarídeos provenientes das hemiceluloses. Do topo do reator, a pasta flui para um *blow-tank* antes de ser lavada numa prensa. No *blow-tank* é feito o arejamento da pasta e o vapor alcalino é condensado num condensador tubular. Na prensa, a pasta é lavada e diluída com filtrado proveniente do estágio seguinte para ser alimentada ao reator do estágio de deslenhificação.

O reator do estágio “O” consiste numa torre de fluxo ascendente com cerca de 60 minutos de tempo de residência onde a reação é conduzida à temperatura de 105°C. É nesta etapa que há uma maior redução do índice kappa da pasta pela oxidação da lenhina realizada pelo oxigénio, resultando numa ação da deslenhificação. Esta deslenhificação é responsável também por um aumento da brancura da pasta. À semelhança do que acontece no estágio “E” a pasta flui para um *blow-tank* antes de ser lavada e diluída com

o filtrado do estágio seguinte antes de ser alimentada ao reator do estágio de branqueamento.

Ao contrário dos reatores dos estágios anteriores, o reator “P” é uma torre de fluxo descendente com um tempo de residência de cerca de três horas, a uma temperatura de 95°C. Uma vez que o peróxido de hidrogénio tem uma grande seletividade para a lenhina, este é o químico usado na reação de branqueamento. É deste estágio que resulta uma pasta com um índice kappa e viscosidade menor. A etapa de lavagem deste estágio consiste num lavador de tambor rotativo com vácuo induzido.

A lavagem da pasta nos estágios do branqueamento é feita em contracorrente usando a água recuperada na secagem e passando pelo lavador de tambor do estágio “P”, pela prensa do estágio “O” e finalmente pela prensa do estágio “E”. O filtrado resultante da lavagem da pasta na prensa do estágio “E” é filtrado num recuperador de fibras antes de ser enviado para a estação de tratamento de águas.

À saída do lavador a pasta é diluída de uma consistência de 16% para uma consistência de 3% e armazenada no tanque de pasta antes de passar para a secagem. É também feito o acerto do pH da pasta para 3,45, de forma a aumentar a drenabilidade da água na secagem.

2.2.1.5. Secagem

Após o processo de branqueamento a pasta sofre um processo de depuração através de hidrociclones compostos por cinco estágios, onde a depuração é efetuada por diferença de densidades. Após este processo de depuração a pasta é diluída e alimentada a um formador do tipo dupla tela onde se inicia a formação da folha e a drenagem da água. Com recurso a três prensas de feltros e, sendo um processo puramente mecânico, a folha atinge uma secura superior a 50%. De seguida a folha sofre uma secagem final com recurso a vapor, sendo posteriormente cortada e armazenada em fardos (Grupo Altri, 2017), figura 5.



Figura 5 – Linha de embalagem da pasta branqueada

2.2.2. Produção de Energia e Recuperação de Químicos

A produção de pasta é complementada pela produção de energia a partir de recursos renováveis. A energia elétrica produzida permite satisfazer as necessidades da fábrica, sendo o excedente injetado na rede elétrica nacional.

Na fábrica da Caima produz-se energia em regime de cogeração a partir de biomassa. A cogeração é o processo através do qual se produz simultaneamente eletricidade e energia térmica. Na cogeração da Caima utilizam-se apenas combustíveis renováveis - o licor negro e a biomassa florestal - contribuindo de forma muito relevante para o objetivo nacional de redução das emissões fósseis.

O objetivo da recuperação química é obter os químicos necessários ao processo, onde o licor fino obtido pelo processo de lavagem da pasta é concentrado por evaporação da água que o constitui e queimado. Nesta fase são formados MgO e SO_2 . O óxido de magnésio é separado em electrofiltros e convertido em hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) por dissolução em água. Este é utilizado, com recurso a *scrubbers*, para absorção de dióxido de enxofre (SO_2) e trióxido de enxofre (SO_3). O líquido obtido é sedimentado e filtrado, sendo ainda fortificado com SO_2 (Suhr et al., 2015).

2.3. Pasta Solúvel e Produção de Viscose

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica que possui um elevado valor de α -celulose. Se o teor de α -celulose for inferior a 95%, a pasta solúvel é usada para a produção de celulose regenerada ou viscose, enquanto para teores superiores a 95% de α -

celulose, a pasta solúvel é usada na produção de acetatos, éteres e ésteres de celulose extremamente puros. O interesse na produção de viscose através de pasta solúvel aumentou bastante em 2011 devido à escassez e, consequente aumento acentuado do preço do algodão nos mercados internacionais, tendo-se tornado desde então um processo competitivo (Sixta, 2006; Tavares, Xavier, & Evtuguin, 2014).

A produção de pasta solúvel deve satisfazer uma vasta variedade de requisitos de qualidade. Esses requisitos são o teor de α -celulose, a viscosidade intrínseca, o teor de lenhina, o teor de hemiceluloses e o grau de brancura. Como a finalidade da pasta solúvel é a produção de viscose ou outros derivados celulósicos então são efetuados testes de reatividade e de solubilidade da mesma com dissulfureto de carbono (CS_2). A determinação da solubilidade alcalina da pasta branqueada permite conhecer a extensão da eliminação de frações solúveis de celulose e hemiceluloses solubilizadas durante os processos de cozimento e de branqueamento através do tratamento de amostras em soluções alcalinas de 10% (m/v) e 18% (m/v) de hidróxido de sódio (NaOH). A solubilidade em NaOH a 10% (S10) permite quantificar o teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose (por exemplo, β -celulose) dissolvidas, enquanto a solubilidade em NaOH a 18% de NaOH (S18) permite determinar a quantidade de hemiceluloses dissolvidas. Através da S10 e da S18, as resistências alcalinas em NaOH a 10% e 18% (R10 e R18, respetivamente) podem ser determinadas através da equação 1 e da equação 2. Assim, a R10 permite conhecer o teor máximo de celulose solubilizado e a quantidade de hemiceluloses dissolvidas, enquanto a R18 permite determinar o teor total de hemiceluloses degradadas nos processos de cozimento e de branqueamento (Sixta, 2006; TAPPI, 2003; Woodings, 2001).

$$S10 = 100 - R10 \quad (1)$$

$$S18 = 100 - R18 \quad (2)$$

A determinação do teor de α -celulose é efetuada de forma muito idêntica à determinação da R10 e da R18. O teor de α -celulose presente na pasta é determinado através do método R17,5 em que a fração solúvel é, essencialmente, composta por β -celulose e γ -celulose, enquanto a fração insolúvel é composta por α -celulose. Assim, quanto menor forem os teores de β -celulose e γ -celulose, melhor será a pasta pois contém maior teor de α -celulose (TAPPI, 2009).

A viscosidade intrínseca é um indicador da extensão das cadeias de celulose, isto é, indica o grau médio de polimerização da celulose. Na pasta solúvel, a viscosidade intrínseca deve ser aproximadamente entre 500-600 cm³/g. Se for superior, a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscose uma vez que pode originar o entupimento dos canais por onde passam as fibras de viscose, designados por *spinnerets*. Se for inferior, a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscose pois esta possuirá propriedades mecânicas mais fracas (Sixta, 2006; Woodings, 2001; Christov, 1999).

A reatividade da pasta solúvel é um parâmetro muito importante na indústria de produção de viscose. Este parâmetro está relacionado com a acessibilidade dos químicos à celulose e depende da estrutura e da morfologia da fibra. Na produção de viscose, a reatividade é usada para controlar os processos de mercerização e xantação da viscose. Quanto mais reativa for a pasta solúvel, melhor será a mercerização e a xantação pelo que se obterão fibras de viscose de elevada qualidade (Sixta, 2006).

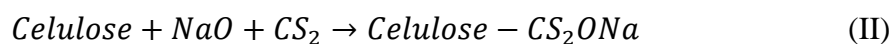
O processo para a obtenção de viscose a partir de pasta solúvel inicia-se com a mercerização. A celulose é tratada com uma solução de hidróxido de sódio com uma concentração em torno de 17 a 19%. Os objetivos são converter celulose I em celulose alcalina (reação química I), aumentar a reatividade e remover o material indesejável de cadeia curta presente na pasta, as hemiceluloses. O tratamento permite que os reagentes penetrem na estrutura de celulose mais facilmente e reajam com os grupos hidroxilo.



Normalmente, o tempo de residência para a mercerização é de 5 a 10 minutos, a uma temperatura entre os 45°C e os 55°C.

O excesso de NaOH é removido da pasta de celulose alcalina por prensagem mecânica. As hemiceluloses dissolvidas são removidas com o NaOH. No entanto, permanecem algumas hemiceluloses, uma vez que a celulose alcalina ainda contém NaOH. A maior parte do NaOH extraído é reutilizada na etapa de mercerização. Após a etapa de prensagem, a trituração da celulose é realizada para aumentar a área de reatividade da celulose alcalina.

De seguida é adicionado CS₂ para que ocorra a xantação. Inicialmente, o CS₂ reage com o NaOH para originar o xantato de sódio (CS₂OHNa). Este composto vai reagir com a celulose alcalina gerando o xantato de celulose (reação química II). De seguida, o xantato de celulose será dissolvido pelo NaOH na presença de água gerando a viscose.



Depois de obtida, a viscose será filtrada. Após a filtração, a viscose segue para a fase de amadurecimento antes de ocorrer a eliminação dos grupos xantatos das cadeias de celulose. Nesta fase, os grupos xantatos encontram-se uniformemente distribuídos ao longo das cadeias de celulose. Finalmente ocorre a regeneração da celulose, em que, os grupos xantatos são removidos num banho em ácido que contém sulfatos. Neste passo, a viscose é convertida em fibras ou celofane. A celulose obtida por este processo denomina-se celulose regenerada (Eriksson, 2015).

3. Introdução ao Processo de Tratamento de Efluentes

O efluente industrial é composto por água do consumo industrial com as impurezas geradas pelo seu uso, variando de acordo com o tipo de produção das empresas. Grande parte destes efluentes é lançado novamente para o meio ambiente.

Uma ETAR é o destino mais adequado para serem tratados os efluentes de modo a que as águas possam ser escoadas para o mar ou para um rio com um nível de poluição aceitável, respeitando a legislação em vigor. O tratamento engloba uma série de operações e processos unitários de tratamento destinados a remover as substâncias poluentes e, muitas vezes, remover microrganismos patogénicos presentes nas águas residuais, de modo a produzir um efluente com a qualidade pretendida (Monte, Santos, Barreiros, & Albuquerque, 2016).

O tratamento de efluentes divide-se em duas fases: a etapa físico-química e a etapa biológica. No tratamento físico-químico existe a remoção dos contaminantes através de operações físicas ou de reações químicas que fazem a separação das fases líquidas e sólidas do efluente. Já o tratamento biológico é realizado por microrganismos que consomem a matéria orgânica poluente (Farrugia, 2013).

As águas residuais são sujeitas a vários processos de tratamento para separar os poluentes da água. Inicia-se com o pré-tratamento, onde são separados os sólidos mais grosseiros por gradagem. O objetivo desta separação é a proteção de dispositivos de transporte e tratamento a jusante e melhorar a eficiência de tratamento do sistema, eliminando uma grande percentagem de matéria orgânica inicialmente. São também removidos metais pesados por desarenamento, permitindo a passagem de sólidos orgânicos, evitando a deposição de areias e afins nas condutas e canais a jusante. Neste pré-tratamento pode também existir a remoção de gorduras por emulsão.

No tratamento primário são removidos sólidos em suspensão sedimentáveis, materiais flutuantes e parte da matéria orgânica em suspensão. É um processo essencialmente físico, contudo, pode ser facilitado pela adição de agentes químicos que através da coagulação da matéria poluente facilitam a sua decantação. Após o tratamento primário, a matéria poluente restante, de natureza orgânica (colóides) necessita de processos biológicos complementares aos físico-químicos para ser removida.

O tratamento secundário implica a degradação dos colóides através de microrganismos aeróbios. Existem vários processos possíveis que funcionam com princípios semelhantes: os sistemas aeróbios intensivos, quer por biomassa suspensa

(lamas ativadas), quer por biomassa fixa (leitos percoladores e biodiscos ou discos biológicos); e os sistemas aquáticos por biomassa suspensa (lagunagem). Após este tratamento secundário, o efluente tem uma elevada concentração de microrganismos mas contém poucos materiais poluentes remanescentes. Os microrganismos são removidos após sedimentação secundária. Este tratamento ocorre num reator biológico, onde existe o contacto entre a água residual e os microrganismos aeróbios que têm como função a oxidação dessas partículas orgânicas. Durante este processo formam-se flocos biológicos em suspensão resultantes da floculação de partículas coloidais orgânicas e inorgânicas e dos microrganismos (lamas ativadas). O material em suspensão é removido por decantação secundária. Os reatores biológicos são divididos em três zonas: uma zona anaeróbia para remoção de fósforo, uma zona aeróbia com injeção de oxigénio para oxidação da matéria orgânica e uma zona anóxica sem arejamento onde ocorre a nitrificação e desnitrificação necessárias à remoção do nitrogénio. Normalmente, após o tratamento secundário os efluentes podem ser libertados para o meio ambiente (Moreira, 2014), mas passando por um tratamento terciário o efluente poderá ser reutilizado interna e interinamente, para fins não potáveis, pois, mesmo após o tratamento terciário pode conter organismos patogénicos, nitrogénio, fósforo, entre outras substâncias (Farrugia, 2013). O tratamento terciário de efluentes é um tratamento adicional que remove os poluentes específicos, que não são removidos pelas duas primeiras etapas do tratamento. A escolha do método de tratamento terciário depende do uso potencial do efluente tratado, da natureza do esgoto (doméstico, industrial), da compatibilidade das várias operações e processos, da disponibilidade de meios de disposição dos contaminantes finais, da viabilidade ambiental e económica de cada método (Tchobanoglous & Burton, 1991). Uma das alternativas de tratamento em nível terciário é o físico-químico, com o uso da coagulação, floculação, filtração e desinfecção.

3.1. Parâmetros Envolvidos na Qualidade da Água

A caracterização de águas residuais pode ser efetuada em termos biológicos, físicos e químicos. As características físicas-químicas são definidas por parâmetros que quantificam os sólidos, a matéria orgânica e alguns de seus componentes específicos, orgânicos ou inorgânicos (Giordano, n.d).

3.1.1. Cor

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la, devido, por exemplo, à presença de sólidos dissolvidos (Piveli, n.d). A origem da cor apresentada pelas águas pode ser natural inorgânica, devido à presença de compostos metálicos como o ferro e o manganês, pode ser de origem orgânica, natural ou vegetal e/ou de origem industrial devido à descarga de efluentes industriais. As águas residuais geradas na indústria do setor de celulose e papel são formadas por licor negro, rico em compostos orgânicos originados da degradação dos constituintes da madeira, maioritariamente de lenhina.

Na determinação da cor, a turbidez da amostra causa interferência, absorvendo também parte da radiação eletromagnética (Piveli, n.d). Podem definir-se dois tipos de cor: a aparente e a verdadeira. A cor aparente é a coloração da água tal como ela se apresenta, com todas as matérias em suspensão. A cor verdadeira é aquela que a água apresenta depois de removidas as matérias em suspensão (Sousa, 2001). Para tal, há necessidade de se eliminar previamente a turbidez através de centrifugação, filtração ou sedimentação. Laboratorialmente, a centrifugação é o método mais aconselhável, uma vez que na filtração ocorre adsorção de cor da amostra no papel de filtro e, na sedimentação, existem sólidos em suspensão que se sedimentam muito lentamente e não são removidos (Piveli, n.d).

É importante a realização do controlo da cor da água, pois a esta estão relacionados problemas de estética (vulgarmente associados erroneamente a problemas de contaminação), à dificuldade na penetração da luz e à presença de compostos recalcitrantes que em geral são tóxicos aos organismos aquáticos. No controlo de qualidade das águas nas estações de tratamento, a cor é um parâmetro fundamental, não só por se tratar de padrão de potabilidade como também por ser um parâmetro operacional de controlo da qualidade da água bruta, da água decantada e da água filtrada, servindo de base para a determinação das dosagens de produtos químicos a serem adicionados, dos graus de mistura, dos tempos de contato e de sedimentação das partículas floculadas (Piveli, n.d).

A cor das águas pode ser medida utilizando o comparador visual e por espectrofotometria do visível, quando se pretende um maior grau de precisão.

Quando os valores de cor são muito elevados, como é o caso dos efluentes industriais, devem ser preparadas diluições prévias da amostra até reduzir a cor abaixo do

alcance do padrão com solução de cloroplatinato de potássio em cloreto de cobalto, mas vulgarmente conhecido por padrão de platina-cobalto.

Para a remoção de cor em águas são utilizados métodos à base de coagulação e floculação, sendo que, o tipo e as dosagens de coagulantes, bem como os efeitos dos auxiliares de floculação variam de acordo com as características da água em causa (Piveli, n.d).

3.1.2. Turbidez

A turbidez de uma amostra é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la devido à presença de sólidos em suspensão (Piveli, n.d), de origem orgânica, que variam desde partículas coloidais até sólidos com algumas dimensões (Sousa, 2001).

A turbidez excessiva em ambientes aquáticos causa a diminuição da penetração da luz na água e, com isso, a redução da fotossíntese dos organismos. Quando sedimentadas, estas partículas formam bancos sem oxigénio onde a digestão anaeróbia leva à formação de gases metano e gás carbónico, principalmente, além de nitrogénio gasoso e do gás sulfídrico (Piveli, n.d). Outra consequência da turbidez é quando esses materiais se sedimentam e preenchem os espaços entre pedras e pedregulhos do leito, diminuindo os locais de desovas de peixes e o habitat de muitos insetos aquáticos e outros invertebrados, afetando assim a produtividade dos peixes (CS, 2017). As partículas que provocam turbidez nas águas são fáceis de serem separadas, por tratar-se de sólidos em suspensão sobre os quais, devido às baixas relações área superficial/volume apresentadas, ocorre a predominância de fenómenos gravitacionais. Desta forma, a turbidez pode ser removida através de sedimentação simples, utilizando-se decantadores. A filtração pode ser entendida como um processo complementar aos anteriores, ou ser utilizada diretamente em casos de águas de baixa turbidez (Piveli, n.d).

3.1.3. Condutividade

A condutividade é a capacidade que uma água tem para conduzir a corrente elétrica, dependendo da presença e concentração total de iões, da mobilidade e carga de eletrões, assim como da temperatura a que a água se encontra (Gopal, 2004).

Em águas que contêm quantidades de compostos inorgânicos como as águas para consumo, águas subterrâneas e águas residuais, a condutividade elétrica é usada como uma medida aproximada da concentração de eletrólitos minerais (Marton, 1993) o que

permite avaliar, de uma forma rápida e global, o seu grau de mineralização. Este facto resulta da relação existente entre o teor em sais minerais dissolvidos na água e a resistência que ela oferece à passagem da corrente elétrica. A origem desses minerais é diversa, grande parte pode resultar de processos de lixiviação dos solos, tais como os aniões carbonato, bicarbonato, sulfato, cloreto, nitrato ou os cátions como o cálcio, magnésio, sódio, potássio entre outros metais, outra parte pode provir de efluentes e resíduos agrícolas e/ou industriais, que contaminam essas águas (Mendes & Oliveira, 2004).

3.1.4. Sulfatos

O sulfato é um anião de origem natural derivado do enxofre, podendo ser de origem geológica, resultado de contaminações por águas residuais, fertilizantes, intrusão salina, chuva ácida resultante da presença de óxidos de enxofre e de tratamento de águas (Prado, 2010). As descargas diretas ou indiretas de águas residuais contendo sulfatos podem prejudicar a qualidade das águas e interferir com o ciclo natural do enxofre. Nas zonas anaeróbias, o ião sulfato é reduzido a sulfureto de hidrogénio, aumentando a carência química de oxigénio. Desta forma, o lançamento indiscriminado de sulfatos num corpo de água compromete o processo natural de autodepuração (Sarti, Silva, Côrtes, & Foresti, 2008).

Existem alguns problemas associados à presença de elevado teor de sulfatos na água como a formação de incrustações em caldeiras e em permutadores de calor; o mau cheiro em tubagens de águas residuais, pela redução a ião sulfureto e formação de hidrogenossulfureto e ácido sulfídrico; e a corrosão de tubagens de águas residuais, pois as bactérias infetam as paredes das tubagens e, na presença de oxigénio transformam o ácido sulfídrico em ácido sulfúrico (Ribeiro, 2010).

3.1.5. Sólidos Totais

A concentração de sólidos numa água corresponde a toda a matéria que permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida durante um determinado tempo (Piveli, n.d).

Nos sólidos totais podem-se distinguir dois grupos de componentes diferentes, determinados pela ignição da amostra a cerca de 600 °C:

- **Sólidos Fixos Totais (SFT)**, correspondentes à parcela que se mantém no resíduo e que equivale à matéria mineral, dado que com aquela temperatura é minimizada a possibilidade da sua volatilização;

- **Sólidos Voláteis Totais (SVT)**, correspondentes à parcela volatilizada no processo e que equivalem à matéria orgânica. Trata-se de uma medida da matéria orgânica embora seja de referir que existe matéria orgânica que não queima como existe matéria inorgânica que é destruída a temperaturas elevadas.

Os sólidos totais são ainda classificados em dois grupos, em função da sua parcela dissolvida e em suspensão:

- **Sólidos Suspensos Totais (SST)**, correspondentes ao material retido no filtro e pesado após secagem a 105 °C;

- **Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)**, correspondentes à matéria que acompanha o filtrado e que permanece após evaporação e secagem a 105 °C.

Na indústria da celulose os sólidos suspensos têm origem essencialmente na preparação da madeira e na lavagem da pasta (Pokhrel & Viraraghavan, 2004), constituídos por fibras ou partículas fibrosas. Estes sólidos suspensos tendem a sedimentar-se nas áreas vizinhas ao ponto de descarga, formando um leito de fibras onde pode ocorrer a decomposição biológica com a consequente formação de gás metano. As fibras finas, que não sedimentam, causam turbidez do efluente e diminuição da penetração da luz (Filho, n.d).

3.1.6. Matéria Orgânica

A quantificação da matéria orgânica presente nas águas residuais é muito importante, e sendo impossível analisar todos os compostos orgânicos existentes, a avaliação da matéria orgânica faz-se de forma agrupada e indireta, através dos parâmetros que traduzem a carência de oxigénio da água. Pode ser realizada com recurso a vários parâmetros:

Carência Química de Oxigénio: é um parâmetro de avaliação da matéria orgânica presente na água que traduz o oxigénio necessário para a oxidação química dessa matéria orgânica com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em condições padronizadas (Monte, Santos, Barreiros, & Albuquerque, 2016).

Carência Bioquímica de Oxigénio: é um parâmetro que representa a quantidade de matéria orgânica biodegradável existente na água residual. Esta determinação permite

medir a quantidade de oxigénio utilizado por um conjunto de microrganismos na oxidação biológica da amostra, durante um período de incubação de cinco dias a uma temperatura fixa, normalmente 20 °C. O oxigénio consumido é utilizado para a degradação bioquímica da matéria orgânica, mas também para a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, a não ser, que estes processos sejam impedidos pela adição de substâncias químicas inibidoras (Nagel, Dellweg, & Gierasch, 1992).

Contudo, existem outros indicadores da poluição de origem orgânica como o carbono orgânico total (COT) que determina o teor de carbono da matéria orgânica dissolvida e não dissolvida presente na água. A oxidabilidade, também denominada por índice de permanganato, é uma forma indireta de medir a existência de matéria orgânica na água. Corresponde à quantidade de oxigénio quimicamente equivalente à quantidade de permanganato de potássio necessária para oxidar a matéria orgânica existente na água, em condições bem definidas: meio ácido e através de aquecimento (ISO 8467, 1993).

3.2. ETAR da Caima-Indústria de Celulose, S.A.

Os efluentes de uma indústria de celulose e papel são gerados essencialmente no cozimento da estilha e no branqueamento da pasta. No processo de cozimento são gerados efluentes com elevada carência bioquímica de oxigénio, elevada turbidez, cor acentuada, alto teor de sólidos suspensos, elevado teor em sulfatos e baixas concentrações de oxigénio dissolvido (Silveira, 2010).

A Caima possui uma ETAR para tratamento dos seus efluentes e ainda do esgoto camarário do Município de Constância. Os efluentes próprios são provenientes de vários pontos do processo, como a combinação do efluente do branqueamento, da lavagem da pasta crua, o efluente da secagem e o condensado ácido da evaporação, aos quais acresce o esgoto fabril.

Na ETAR destacam-se quatro grandes unidades de tratamento dos efluentes:

- Filtro *wacco*;
- Reator anaeróbio;
- Reatores aeróbios;
- Decantadores de lamas.

No filtro *wacco* é filtrada a fibra do efluente que resulta da combinação do efluente do branqueamento, da lavagem da pasta crua e da 5ª bateria de hidrociclones da secagem, uma vez que são efluentes com um elevado teor de fibra. Após sofrer um processo de

tratamento primário, o filtrado do filtro *wacco* segue para tratamento no reator aeróbio e a fibra recuperada é reintroduzida no processo através do filtro *hidrasieve*, onde o aceite é enviado para a secção da depuração.

A ETAR funciona recorrendo ao tratamento aeróbio e anaeróbio, dispondo para isso de um reator anaeróbio e de dois reatores aeróbios. No tratamento aeróbio, os microrganismos, mediante processos oxidativos, degradam as substâncias orgânicas, que são assimiladas como "alimento" e fonte de energia, sendo que nesse processo ocorre a utilização de O₂ para que ocorra a biodegradação (Barcellos & Carvalho, n.d). O tratamento anaeróbio consiste num processo biológico, onde diversos tipos de microrganismos, na ausência de oxigénio, promovem a transformação de compostos orgânicos complexos em produtos mais simples como metano (Chernicharo, Haandel, Foresti, & Cybis, 2001). Procura-se acelerar a digestão criando as condições favoráveis, como a temperatura, o pH, a presença de nutrientes e a ausência de materiais tóxicos.

Do efluente fabril, os condensados da evaporação são sujeitos a tratamento anaeróbio, devido ao seu elevado teor em carga orgânica (Grupo Altri, 2017) e os efluentes com fibras são encaminhados para um recuperador de fibras.

Os efluentes provenientes da lavagem e do branqueamento sofrem tratamento aeróbio. Numa primeira fase o efluente passa pelo tanque de recuperação de fibras, onde estão são recuperadas e enviadas para o processo e a fase líquida é encaminhada para o tanque de mistura. O efluente segue para um tanque de neutralização, onde são adicionados cal e nutrientes (Grupo Altri, 2017). Este tanque de neutralização recebe também o efluente doméstico. A mistura neutralizada sofre crivagem com o objetivo de remoção de materiais indesejáveis, seguindo para o primeiro reator aeróbio e posteriormente para o segundo reator aeróbio. O primeiro reator é constituído por três compartimentos distintos. Os dois primeiros são do tipo *Moving Bed BioReactor* (MBBR), sendo por isso providos de peças de enchimento de plástico onde se promove o crescimento da biomassa. O terceiro compartimento funciona como um seletor de lamas ativadas onde é feita a recirculação de lamas. Estes compartimentos são arejados com ar proveniente de compressores. O 2º reator funciona com arejamento prolongado, utilizando seis arejadores superficiais e oxigénio líquido.

O tratamento anaeróbio inicia-se com uma pré-neutralização do condensado limpo, recorrendo à lama do fundo do reator anaeróbio. Após a neutralização com cal o condensado é bombeado para o reator anaeróbio (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d). As lamas resultantes deste tratamento são recirculadas dentro do próprio processo

permitindo, assim, elevar a concentração de bactérias para degradação do efluente. O excesso de lamas pode ser removido por intermédio de uma bomba. As lamas primárias são encaminhadas para valorização interna na caldeira a biomassa ou encaminhadas para valorização agrícola e/ou compostagem (Grupo Altri, 2017). O biogás produzido é transferido para a caldeira de biomassa onde é queimado. Antes de ser encaminhado para o tratamento aeróbio, o efluente passa pelo decantador com o objetivo da separação das lamas, figura 6.

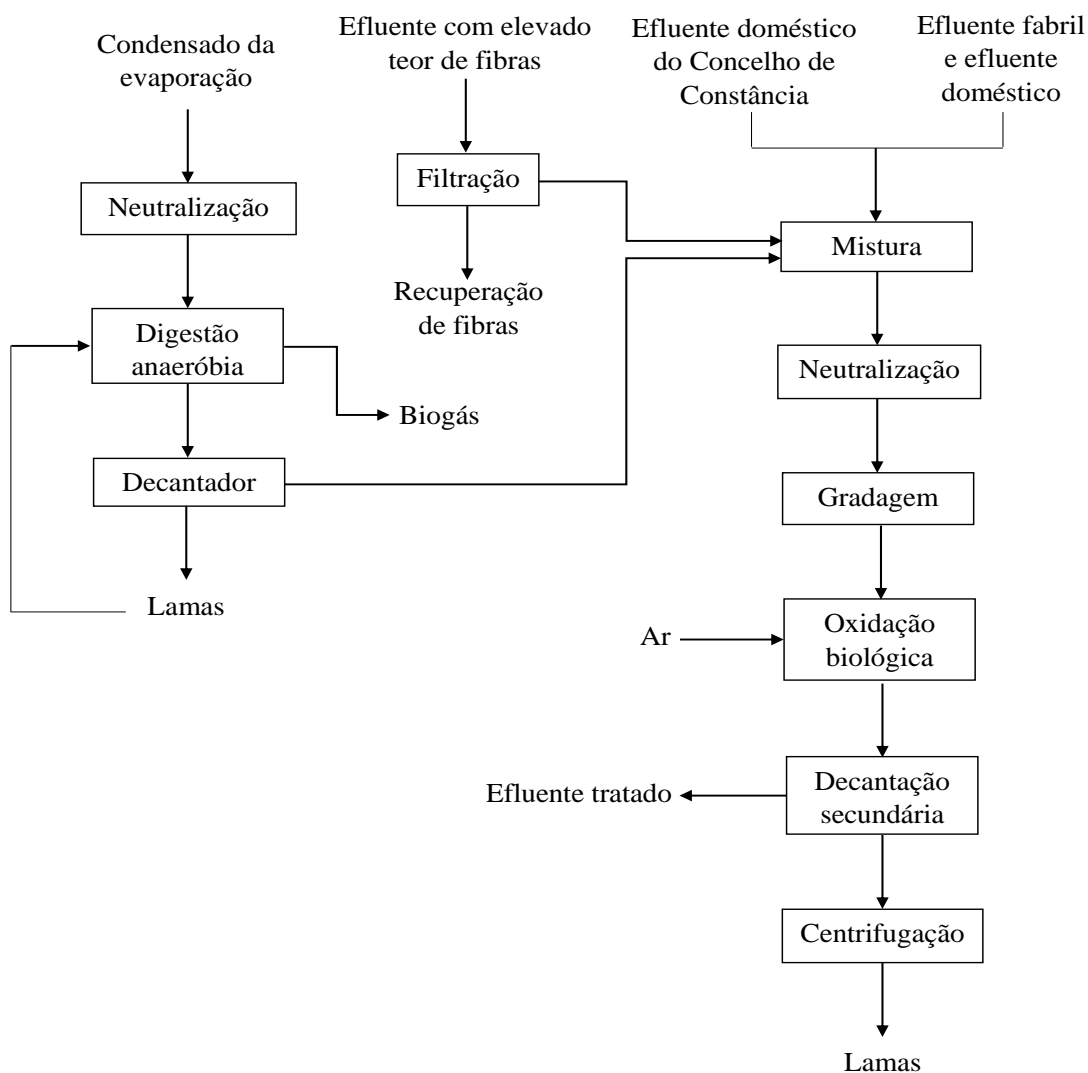


Figura 6 – Diagrama do sistema de tratamento da ETARI
[adaptado da licença ambiental da empresa, 2017]

Embora o processamento da madeira seja realizado a seco é utilizada alguma água para lubrificação do equipamento. O efluente gerado nesta instalação tem um caudal muito baixo e é tratado numa instalação específica para remoção de sólidos antes de ser conduzida ao tratamento aeróbio (Caima - Indústria de Celulose S.A, n.d).

4. Validação de Métodos

Existem dois processos de extrema importância que demonstram o desempenho de qualquer técnica analítica implementada num laboratório, que são a obtenção de dados de qualidade que alcancem os objetivos propostos e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos. Nesse sentido, a validação de métodos analíticos tem como objetivo demonstrar, através de estudos laboratoriais, que o método é adequado aos requisitos exigidos pela aplicação analítica pretendida, isto é, o processo de validação pretende demonstrar que o método é adequado para a quantificação do analito na matriz, a um certo nível de concentração, com exatidão e precisão satisfatórias. Nesta fase são realizados diversos ensaios que permitem definir indicadores e critérios para verificar o bom desempenho das técnicas analíticas como é o caso da seletividade, curva de calibração, faixa de linearidade, sensibilidade do método, limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.), precisão, exatidão e robustez. A estimativa destes parâmetros pode variar de acordo com a técnica analítica empregue, ou com os guias de validação que seguimos (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004). Para que todos os laboratórios sigam as mesmas orientações, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) redigiu um guia para validação de métodos analíticos que tem sido utilizado pela *International Organization for Standardization*. A norma internacional ISO/IEC 17025 é uma norma específica para laboratórios de ensaio e calibração, onde a validação é referenciada como um dos requisitos técnicos na qualidade assegurada pelos laboratórios (Ribeiro, Ferreira, Morano, Silva, & Schneider, 2008).

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis de acumularem erros (sistemáticos e/ou aleatórios), podendo assim, em algumas situações alterar de forma significativa o valor do resultado final. É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrarem através do processo de validação que os métodos internos de ensaio que executam conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida.

Os requisitos mínimos para a validação de métodos internos de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreendem o estudo e conhecimento dos seguintes parâmetros:

- Gama de trabalho/linearidade;
- Limiares analíticos;
- Sensibilidade;

- Precisão;
- Exatidão.

O processo de validação envolve o estudo de parâmetros por avaliação direta e por avaliação indireta e deverá, pelo menos, abranger as partes ou alterações cuja validação não tenha sido feita por uma entidade reconhecida (Relacre, 2000).

Para a validação do método de análise foi utilizado como base o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química”, publicado em 2000 com o objetivo da uniformização de critérios utilizados para demonstrar que um método interno de ensaio, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida (Relacre, 2000).

4.1. Validação Indireta

A análise indireta corresponde à determinação e evidência dos parâmetros característicos do método.

4.1.1. Especificidade e Seletividade

A especificidade e seletividade são parâmetros relacionados com a capacidade de um método de identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa garantindo que o valor obtido corresponde somente ao analito a determinar sem interferência de outras substâncias.

De forma a avaliar a existência de interferências deve-se realizar um teste de recuperação, utilizando várias amostras, com igual matriz variando a concentração do analito introduzido juntamente com amostra, sendo essas concentrações conhecidas e abrangendo toda a gama de trabalho.

Um método analítico pode ser considerado específico e seletivo quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as taxas de recuperação são próximas de 100%. Em determinadas situações é possível que este intervalo seja mais alargado de acordo com as características do método, enquanto para outros esses intervalos podem até ser mais reduzidos (Relacre, 2000).

4.1.2. Quantificação

Nesta fase de validação é necessário determinar outros parâmetros: curvas de calibração, gama de trabalho, limiares analíticos e sensibilidade para se conseguir interpretar as informações veiculadas pelos ensaios realizados.

4.1.2.1. Curvas de Calibração

A calibração indica um processo pelo qual a resposta de um sistema de medida se relaciona com uma concentração ou uma quantidade de substância conhecida.

Assim, é necessário preparar várias soluções padrão onde a concentração do parâmetro a dosear é conhecida. Estas soluções padrão de calibração são medidas num equipamento analítico, nas mesmas condições das amostras a analisar e estabelece-se uma curva de calibração e determina-se a concentração do parâmetro nas amostras, por interpolação ou regressão.

Gama de trabalho

Quando se utiliza uma metodologia que envolve a realização de uma curva de calibração, a gama de trabalho pode ser avaliada através do teste de homogeneidade das variâncias. Para tal, recomenda-se o uso da norma ISO 8466-1 para modelos lineares e a norma ISO 8466-2 para modelos polinomiais de 2º grau.

Para a avaliação da gama de trabalho em métodos que utilizam modelos de calibração linear são recomendados, pela ISO 8466-1, dez pontos de calibração, não devendo ser em número inferior a cinco, distribuindo-se de igual modo na gama de concentrações. O primeiro e o último padrão são analisados em 10 réplicas independentes.

Teste de Homogeneidade de Variâncias

Determinam-se as variâncias associadas ao primeiro e último padrão (S^2_1 e S^2_{10}) do seguinte modo:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (3)$$

Onde,

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (4)$$

Sendo:

i - o número do padrão (neste caso para $i=1$ e $i=10$)

j - o número de repetições efetuadas para cada padrão

As variâncias são testadas para examinar se existem diferenças significativas entre elas, nos limites da gama de trabalho efetuando o cálculo do valor teste PG:

$$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2}, \text{ se } S_{10}^2 > S_1^2 \quad (5)$$

$$PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2}, \text{ se } S_1^2 > S_{10}^2 \quad (6)$$

Compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher, para $n-1$ graus de liberdade:

- Se $PG \leq F$: as diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada;
- Se $PG > F$: as diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao 1º e último padrão permitam obter $PG \leq F$.

Linearidade

O estudo da linearidade pode ser efetuado através de um modelo estatístico, a partir de um conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear e a função de calibração não linear, bem como os respetivos desvios-padrão residuais, $S_{y/x}$ e S_{y^2} .

A diferença das variâncias (DS^2) é calculada pela equação seguinte:

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y/x}^2 - (N - 3) \cdot S_{y^2}^2 \quad (7)$$

em que N é o número de padrões de calibração.

Calcula-se o valor teste, PG:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y^2}^2} \quad (8)$$

Compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher:

- Se $PG \leq F$: a função de calibração é linear;
- Se $PG > F$: a função de calibração é não linear.

No caso de $PG > F$, deve-se avaliar a possibilidade de reduzir a gama de trabalho. Também é possível fazê-lo através de uma representação gráfica da função juntamente com o cálculo e análise do coeficiente de correlação, que frequentemente é utilizado para indicar se a curva pode ser considerada como modelo matemático. O fato de este fator representar uma boa correlação, não indica a existência real de linearidade

Método dos Mínimos Quadrados

Por este método demonstra-se que os coeficientes a (ordenada na origem) e b (declive) da reta de regressão de y em x , $y = a + bx$, são dados por:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (10)$$

Sendo:

x_i - valores individuais de concentração

y_i - valores individuais de sinal instrumental

\bar{x} - de valores de x (concentração dos padrões utilizados)

\bar{y} - média dos valores de y (sinal instrumental)

Os coeficientes a e b dão uma estimativa da verdadeira função que é limitada pela dispersão inevitável do método. A precisão da estimativa é quantificada pelo desvio-padrão residual $S_{y/x}$ da reta de regressão:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N - 2}} \quad (11)$$

Este desvio-padrão exprime a dispersão dos valores do sinal instrumental em torno da curva de calibração.

O desvio-padrão do método (S_m), equação 12, é uma característica que permite verificar a qualidade do trabalho realizado:

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{b} \quad (12)$$

E ainda, o coeficiente de variação do método, CV_m , equação 13:

$$CV_m(\%) = \frac{S_m}{x} \times 100\% \quad (13)$$

De forma prática, a folha de cálculo “Microsoft Excel” possui algumas ferramentas que permite aceder facilmente aos parâmetros estatísticos referidos anteriormente.

4.1.2.2. Limiares Analíticos dos Métodos de Ensaio

Para a determinação dos limiares analíticos existem diversas abordagens. Estes deverão ser avaliados e atualizados sempre que o laboratório considere necessário.

Limite de Detecção (L.D.)

Em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade torna-se necessário conhecer qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que o método consegue detetar. Em termos qualitativos, corresponde à concentração mínima que é possível distinguir de um branco, ou seja, de uma amostra que contém a mesma matriz, mas não contém o analito.

De forma geral, em termos quantitativos o limite de deteção é obtido por:

$$L.D. = X_0 + K \times \sigma_0 \quad (14)$$

Em que:

X_0 - é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões vestígio (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;

σ_0 - representa o desvio-padrão associado a X_0 .

Se a lei de probabilidade de X_0 é suficientemente conhecida e partindo do princípio que é gaussiana (distribuição normal de erros) então toma-se o valor de $K \cong 3,3$ para um nível de confiança de cerca de 99,7%.

Assim,

$$L. D. \cong X_0 + 3,3 \times \sigma_0 \quad (15)$$

Já quando é utilizada uma calibração linear, o limite de deteção é obtido por:

$$L. D. = \frac{3,3 \times S_{y/x}}{b} \quad (16)$$

Em que:

$S_{y/x}$ - é o desvio-padrão residual da curva de calibração

b - é o declive da mesma.

Limite de Quantificação (L.Q.)

O L.Q. corresponde à concentração a partir da qual é possível quantificar o analito dentro dos limites de exatidão e precisão do método. Em rotina corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração, excluindo o branco. Este valor, após ter sido determinado, deve ser testado para evidenciar se a exatidão e precisão são adequadas. Segundo as recomendações da IUPAC, o coeficiente de variação para estes padrões não deve exceder os 10%.

Em termos gerais, o limite de quantificação é determinado por:

$$L. Q. = X_0 + 10\sigma_0 \quad (17)$$

Onde,

X_0 - é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;

σ_0 - representa o desvio-padrão associado a X_0 .

Poder-se-á utilizar para a estimativa do L.Q. um conjunto de padrões vestígio ou brancos fortificados, independentes, testados em condições de precisão intermédia, sujeitos a estudos de exatidão e precisão. Aceita-se como estimativa do L.Q. a

concentração utilizada, desde que os parâmetros antes citados revelem níveis aceitáveis, em regra valores cujo desvio é inferior a 10%.

E, caso o método envolva a utilização de uma calibração linear:

$$L. Q. = \frac{10 \times S_{y/x}}{b} \quad (18)$$

Em que:

$S_{y/x}$ - é o desvio-padrão residual da curva de calibração

b - é o declive da mesma.

Quando o traçado de uma curva de calibração é feito com escalas não lineares, como é o caso de gráficos semi-logarítmicos, os limiares analíticos deverão ser avaliados de forma diferente e caso a caso.

4.1.2.3. Sensibilidade

A Sensibilidade de um método corresponde ao declive da curva de calibração que relaciona os resultados obtidos com a concentração ou quantidade de componente a determinar. Pode ser definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido ΔL e a variação da concentração ΔC correspondente aquele acréscimo.

$$\text{Sensib.} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (19)$$

Esta característica avalia a capacidade de um método para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. Assim, a sensibilidade é definida como sendo a derivada de primeira ordem da curva de calibração nessa zona de concentração.

Se a curva de calibração for definida por um modelo linear, a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa reta de calibração. No caso de ser definida por uma função quadrática (polinómio de 2º grau do tipo $y = c.x^2 + d.x + e$), a sensibilidade será dada por $y = 2.c.x + d$ nesse ponto de concentração, ou seja, a derivada do polinómio.

4.1.3. Precisão

A precisão avalia a dispersão dos resultados obtidos em ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões em condições definidas. A repetibilidade e a reprodutibilidade são duas formas de avaliar esta dispersão. Existe, ainda, uma situação intermédia, a precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial.

4.1.3.1. Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efetuado nas mesmas condições experimentais e num curto intervalo de tempo. Estas condições devem ser tão estáveis quanto possível, tais como o mesmo laboratório, o mesmo analista, o mesmo equipamento, o mesmo tipo de reagentes e em curtos intervalos de tempo.

A repetibilidade pode ser determinada através de um ensaio interlaboratorial ou a partir de ensaios efetuados no próprio laboratório. Para determinar a repetibilidade de um método no próprio laboratório, efetuam-se uma série de medições ($n \geq 10$) sobre uma mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade. Caso se justifique, este procedimento é repetido sobre uma série de amostras, em vários níveis de concentração, abrangendo toda a gama de trabalho. Nestas condições facilmente se determina o limite de repetibilidade (r) valor abaixo do qual se deve situar a amplitude em módulo de duas determinações, isto é, $|X_i - X_{i-1}| \leq r$.

A estimativa da variação (S_r^2) de um método de análise pode ser determinada pela média ponderada das estimativas das variações de uma série de análises estudadas nas condições de repetibilidade. Tendo em conta que a repetibilidade pode variar com o teor do elemento a dosear, esta última condição assegura, em princípio, a igualdade estatística das variações de uma série de análises. Assim, a variância associada à repetibilidade do método de ensaio, para cada nível i de concentração:

$$S_{ri}^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi}-1) \cdot S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi}-1)} \quad (20)$$

Sendo:

S_{ri}^2 - variância de repetibilidade associada aos resultados considerados, para cada laboratório;

S_{wi}^2 - variância associada aos resultados considerados, para cada laboratório;

$(n_{wi}-1)$ - graus de liberdade da série de análises;

p - número de laboratórios participantes.

Para um nível de confiança de 95%, o limite de repetibilidade é avaliado segundo:

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_{ri} = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_{ri} \quad (21)$$

Onde:

S_{ri} - desvio-padrão de repetibilidade associada aos resultados considerados, ou seja:

$$r = 2,8 \cdot \sqrt{S_{ri}^2} \quad (22)$$

Também é possível determinar o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r) a partir dos dados obtidos por divisão do desvio-padrão de repetibilidade pela média dos valores considerados.

O sistema apresenta boa repetibilidade quando o coeficiente de variação é suficientemente baixo, ou seja, menor que 10%. Quanto menor for o coeficiente de variação, melhor é a repetibilidade.

4.1.3.2. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efetuado em condições experimentais diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio numa mesma amostra, fazendo variar determinadas condições de medição como, por exemplo: operadores diferentes; laboratórios diferentes; equipamentos diferentes; intervalo temporal diferente.

Este parâmetro define a amplitude de erros aleatórios de quantificação a uma escala transnacional e só pode ser estimado através de ensaios interlaboratoriais. Desta forma, é feito o envio de uma série de amostras aos laboratórios participantes, os quais realizam ensaios sobre a mesma amostra. O valor da variância associada à reprodutibilidade é determinado segundo a expressão:

$$S_{Ri}^2 = S_{Li}^2 + S_{ri}^2 \quad (23)$$

Onde:

S_{Ri}^2 - Variância da reprodutibilidade

S_{Li}^2 - Variância interlaboratorial

S_{ri}^2 - Variância da repetibilidade

Do mesmo modo que a repetibilidade e, para um nível de confiança de 95%, o limite de reprodutibilidade (R) é avaliado segundo a equação 21 utilizando o desvio-padrão de reprodutibilidade associada aos resultados considerados.

4.1.3.3. Precisão Intermédia

A precisão intermédia exprime a precisão estimada sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrão, utilizando os mesmos métodos, definindo as condições a variar, como diferentes analistas, diferentes equipamentos, entre outros.

A precisão intermédia é o parâmetro que permite uma representação mais significativa da variabilidade dos resultados num laboratório e para a sua determinação são realizadas N medições em replicado, duplicado ou em ensaio único, sobre a amostra, nas condições pré-definidas para posterior tratamento da forma que o laboratório achar mais adequada, que irá depender do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia.

Dependendo do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia, existem vários métodos para determinação e controlo desse parâmetro de qualidade: através de cartas de controlo de amplitudes, que poderão ser aplicadas, entre outras, para réplicas, para duplicados de amostra e para padrões estáveis ao longo do tempo (ISO 5725-6, ISO 8258) ou através da seguinte expressão:

$$Si() = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \cdot \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^t (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad (24)$$

Sendo:

$Si()$ - desvio-padrão de precisão intermédia;

t - n° de amostras ensaiadas;

n - n° ensaios efetuados por amostra,

j - n° da amostra;

k - n° do resultado obtido para a amostra j ;

y_{jk} - resultado individual (k) para a amostra j de 1 a t

\bar{y}_j - representa a média aritmética dos resultados da amostra j de 1 a t

4.1.3.4. Robustez

A robustez avalia a sensibilidade de um método perante pequenas variações. Um método é considerado robusto, quando este é praticamente insensível a estas variações durante a sua realização. A robustez pode ser determinada através da variação das condições de operação, nomeadamente condições de precisão intermédia ou através do teste de Youden. A validação desta característica normalmente é realizada na etapa final de um processo de validação.

4.2. Avaliação Direta

O processo de validação por avaliação direta consiste essencialmente em avaliar a exatidão de um método analítico. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são através da utilização de Materiais de Referência Certificados (MRC), de ensaios interlaboratoriais e de testes comparativos.

4.2.1. Materiais de Referência Certificados

Os materiais de referência certificados apresentam um valor de uma determinada grandeza conhecida para um dado parâmetro, com uma incerteza associada a esse valor. A aquisição de um MRC deverá ser feita a um organismo fornecedor reconhecido e credível. A sua utilização consiste na sua análise para avaliar o desempenho do método utilizado pelo laboratório. O valor obtido pelo método na análise de um MRC deve ser comparado com o valor certificado determinando-se o erro e exatidão da análise. Quando o valor obtido na análise do MRC não se encontra dentro do intervalo de incerteza indicado para o valor certificado, o laboratório deverá procurar as causas na origem desse desvio e tentar eliminá-las ou aceitá-las. A avaliação dos resultados obtidos na análise de um MRC pode ser feita usando processos suplementares tais como:

- Erro relativo;
- Teste de hipóteses (t-test);
- Fator de desempenho (z-score);

- Erro normalizado.

4.2.2. Ensaio Interlaboratoriais

Um ensaio interlaboratorial consiste na avaliação de um ensaio com uma mesma amostra/material por vários laboratórios, com condições pré-definidas. Existem vários tipos de ensaios interlaboratoriais consoante a sua finalidade, nomeadamente:

- **Ensaio Interlaboratorial de Aptidão:** visa avaliar o desempenho dos laboratórios participantes, funcionando nalguns países como uma condição para a acreditação do laboratório. Os participantes, geralmente, podem usar os métodos que preferirem.
- **Ensaio Interlaboratorial de Normalização:** visa o estudo das características de um método de análise (reprodutibilidade e repetibilidade). A utilização exclusiva do método em causa é uma exigência.

Desta forma, caso se pretenda demonstrar a repetibilidade e reprodutibilidade de um método que evidencie, em simultâneo, precisão compatível com a de outros laboratórios, então pode-se recorrer a um ensaio interlaboratorial de normalização. Contudo, se se pretender evidenciar a exatidão dos resultados, a melhor opção passa por participar em ensaios interlaboratoriais de aptidão.

Avaliação do Desempenho

A avaliação do desempenho do laboratório participante é feita pela entidade organizadora. Em geral, é utilizada a seguinte fórmula (“Z-score”):

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{S} \quad (25)$$

Em que:

X_{lab} - valor obtido pelo laboratório;

X_v - valor aceite como verdadeiro, ou seja, o valor estabelecido no ensaio interlaboratorial;

S - unidade de desvio, que pode ser o desvio-padrão da média dos laboratórios no ensaio interlaboratorial, a incerteza de X_v , ou outro desvio que assente em critérios de exigência da entidade organizadora.

A avaliação pode ser feita segundo a seguinte escala de pontuação:

$|Z| \leq 2$: *Satisfatório* $2 < |Z| \leq 3$: *Questionável* $|Z| \geq 3$: *Insatisfatório*

4.2.3. Testes Comparativos

Os testes comparativos têm como principal finalidade avaliar a exatidão dos resultados de um método de ensaio interno por comparação com os resultados obtidos com um método de referência. Ou seja, realizam-se os dois métodos de ensaio em separado utilizando as mesmas amostras.

4.3. Estimativa de Incertezas

Para demonstrar a fiabilidade de um método analítico e o cumprimento dos seus objetivos, a validação do mesmo passa sempre pela avaliação da incerteza global do método. Comumente, a incerteza é facilmente associada à validade dúbia de uma medição. Contudo, mediante a Química Analítica, a incerteza da medição corresponde a um parâmetro associado ao resultado de uma medição, caracterizando a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos à grandeza que se pretende medir (IPAC-Instituto Português de Acreditação, 2015). Desta forma, a incerteza acaba por conferir confiança na validade dessa medição.

As principais fontes de incertezas provêm de erros aleatórios e sistemáticos. O erro aleatório advém de alterações imprevisíveis, enquanto o erro sistemático é proveniente de alterações previsíveis e constantes. Se se aumentar o número de medições minimiza-se o erro aleatório, mas não o erro sistemático.

Numa metodologia existem várias fontes de incerteza que contribuem para a incerteza do método. Estas fontes de incerteza podem ser provenientes da amostragem, da matriz, das interferências, das condições ambientais, das massas, dos equipamentos, da preparação da amostra e dos padrões da calibração, entre outros.

A estimativa da incerteza pode ser realizada através da quantificação de cada fonte individualmente ou através dos dados provenientes do desempenho do método. No entanto, é necessário ter em consideração que nem todas as fontes de incerteza identificadas têm a mesma contribuição na incerteza final. Na escolha da abordagem mais apropriada para cada situação é necessário ter em conta a sua finalidade e os resultados

disponíveis. As abordagens mais vulgarmente usadas na quantificação da incerteza de medição, sistematizadas são:

- Abordagem de modelação, “passo-a-passo”, “componente a componente” ou, na língua inglesa, abordagem “*bottom-up*”;
- Abordagem baseada em informação interlaboratorial;
- Abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade intralaboratorial do método de ensaio recolhidos em ambiente intralaboratorial;
- Abordagem baseada em dados de validação e/ou controlo da qualidade em que se consideram também os dados de ensaios de comparação interlaboratorial.

Os laboratórios poderão usar qualquer uma destas abordagens/metodologias, ou outras para além das apresentadas, desde que demonstrem que são tecnicamente válidas e aplicáveis aos métodos de ensaio em estudo. A escolha da metodologia de cálculo será função da informação e recursos disponíveis, tendo em consideração o objetivo do ensaio (Relacre, 2018).

4.3.1. Abordagem “Passo a Passo”

A abordagem passo-a-passo fundamenta-se na identificação e quantificação de todas as fontes de incertezas, que posteriormente são combinadas entre si, através da lei de propagação de incertezas. A determinação da incerteza associada a um método através deste tipo de abordagem é efetuada realizando os seguintes passos:

- 1º Especificar a mensuranda e identificar fontes de incerteza;
- 2º Quantificar as grandezas de entrada;
- 3º Quantificar a incerteza-padrão associada a todas as fontes de incerteza identificadas;
- 4º Identificar e quantificar correlações entre variáveis;
- 5º Calcular o valor da mensuranda em função dos valores das grandezas de entrada;
- 6º Calcular a incerteza combinada;
- 7º Calcular a incerteza expandida;
- 8º Expressar o resultado com incerteza expandida.

Neste tipo de abordagem deve-se ter em conta várias operações com incerteza associada, tais como, a pesagem, medição de um volume, diluição de uma solução,

medições físicas, métodos de ensaio de leitura direta em equipamentos ou resultados obtidos por métodos instrumentais de análise.

4.3.2. Abordagens Empíricas

O cálculo de incertezas da medição, baseada em dados de validação e/ou do controlo da qualidade do método de ensaios obtidos em ambiente intralaboratorial e interlaboratorial, consiste na utilização de parâmetros do desempenho global, estimados no laboratório.

Nestas abordagens, as componentes de incerteza são combinadas como componentes independentes de uma expressão multiplicativa ou, em casos particulares, como componentes de uma expressão aditiva, dependendo do facto de se considerar um intervalo alargado ou estreito de concentrações, respetivamente.

Estas abordagens baseiam-se na combinação de duas principais componentes de incertezas, que englobam todo o método de ensaio, a matriz das amostras e o nível de concentração do analito, não excluindo outras fontes de incertezas quando relevantes e aplicáveis:

- Incerteza padrão associada a efeitos aleatórios (incerteza de precisão/fidelidade);
- Incerteza-padrão associada aos erros sistemáticos (incerteza de veracidade/justeza);

Todos os cálculos de incertezas podem ser efetuados em termos absolutos ou relativos. Para obter incertezas corretas, as várias componentes devem ser sempre todas contabilizadas na mesma dimensão.

4.4. Cartas de Controlo

As cartas de controlo são muito úteis para os laboratórios pois têm como objetivo realizar o controlo da qualidade dos resultados através de uma representação gráfica, figura 7, fazendo parte integrante do controlo de qualidade interno dos resultados. São aceites como um dos meios mais eficientes de exercer e visualizar um controlo de qualidade contínuo dos resultados obtidos e de detetar erros.

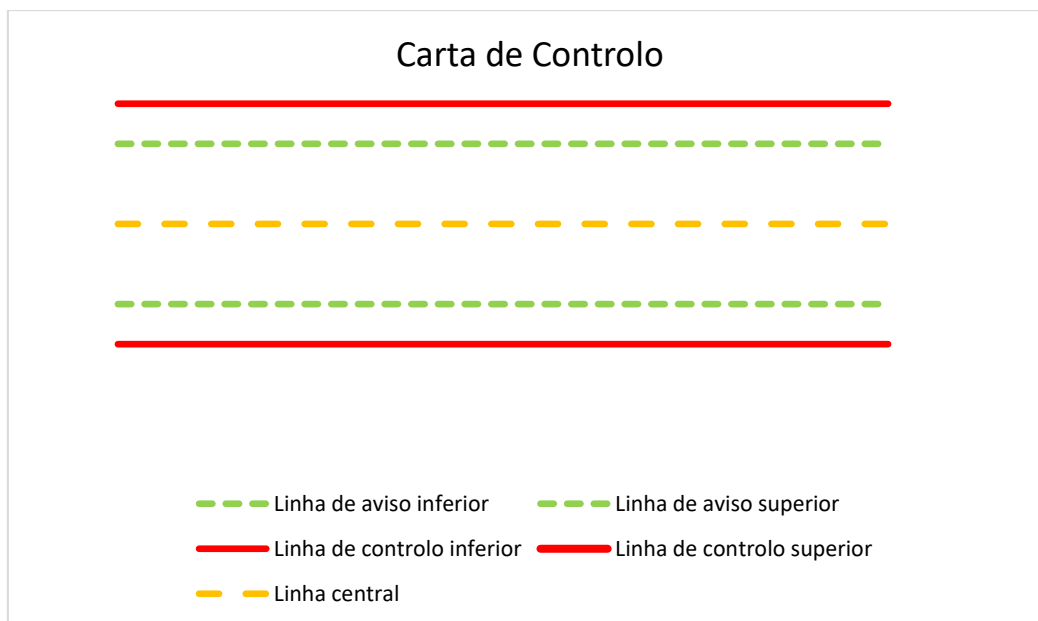


Figura 7 - Representação gráfica da carta de controle de indivíduos, estando representado a laranja a linha central, a verde as linhas de aviso e a vermelho as linhas de controle

Existem três tipos de cartas de controle, consoante a metodologia e a necessidade de controlar determinadas características, nomeadamente as cartas de controle de indivíduos, de amplitudes ou cumulativas. As cartas de controle de médias ou indivíduos representam o comportamento de um determinado parâmetro ao longo do tempo, as cartas de amplitudes ou de amplitudes móveis apresentam a diferença ou a amplitude entre os valores obtidos para vários ensaios repetidos dentro de uma gama de trabalho específica e as cartas de somas cumulativas apresentam o somatório dos desvios em relação a um determinado valor.

As cartas de controle de variáveis são quase sempre elaboradas aos pares, uma reflete a preocupação com a localização da média do processo e a outra com a dispersão deste:

- Cartas de médias e cartas de amplitudes ou de desvios-padrão;
- Cartas de indivíduos e cartas de amplitudes móveis;
- Cartas de medianas e cartas de amplitudes.

Para as cartas de controle, no período inicial deve-se adquirir cerca de 20 a 25 resultados, com periodicidade analógica à de utilização de rotina. Para um menor número de resultados deve ser acompanhado de um aumento do controle externo. Se aceite o controle de qualidade para as cartas de controle de indivíduos, calculam-se

estatisticamente os limites, ou seja, a linha central (LC), as linhas de aviso (LA) e as linhas de controlo (LC), através das seguintes equações:

$$LC = média \quad (26)$$

$$LAS = média + 2 \times desvio padrão \quad (27)$$

$$LAI = média - 2 \times desvio padrão \quad (28)$$

$$LCS = média + 3 \times desvio padrão \quad (29)$$

$$LCI = média - 3 \times desvio padrão \quad (30)$$

Já para as cartas de amplitudes móveis, a linha central, as linhas de aviso e as linhas de controlo, obtêm-se através das seguintes equações:

$$LC = d_2 \times desvio padrão \quad (31)$$

$$LAS = D'_2 \times desvio padrão \quad (32)$$

$$LAI = D'_1 \times desvio padrão \quad (33)$$

$$LCS = D_2 \times desvio padrão \quad (34)$$

$$LCI = D_1 \times desvio padrão \quad (35)$$

Sendo que os valores de d_2 , D'_2 , D'_1 , D_2 e D_1 são obtidos consultando tabelas norma ISO 7870-2 (ver anexo I).

Prepara-se a carta de controlo onde no eixo das abcissas representa-se a sequência, ou seja, o dia de trabalho, e no eixo das ordenadas representam-se os resultados. Se após a representação da primeira carta houver pontos que não cumprem os critérios, estes, devem ser eliminados e recalculados os limites, podendo ser necessário adquirir mais pontos.

Faz-se a atualização das cartas de controlo quando se atinge um determinado número de pontos, previamente estabelecido ou quando há mudanças nas condições de realização dos ensaios que possam refletir nos resultados. Pode ser efetuada com base nos pontos mais recentes ou tomando em conta todos os pontos já obtidos, ou parte deles. A seleção dos pontos a considerar na atualização das linhas faz-se caso a caso, atendendo ao comportamento dos resultados.

As regras de análise de cartas de controlo são diferentes consoante os níveis de significância admitidos, sendo frequente encontrar diferentes regras em diferentes referências. A norma ISO 7870-2 apresenta no corpo da norma quatro testes, contudo, em anexo da mesma norma há um conjunto de regras diferentes, em número e em condições de análise.

5. Materiais e Métodos

5.1 Determinação da Cor

Para a implementação da determinação da cor utilizou-se o método espectrofotométrico, 2120C. do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) (Lipps, 2017).

A cor é determinada espectrofotometricamente a um comprimento de onda entre os 450 e 465 nm, através de soluções padrão de platina-cobalto, seguindo a Lei de Beer.

5.1.1. Procedimento

A determinação da cor iniciou-se com a preparação dos vários padrões a diferentes concentrações: diluindo 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL, 10 mL e 20 mL de padrão de cor platino-cobalto (500 Pt-Co) da Sigma-Aldrich em balões volumétricos de 100 mL, perfazendo o restante volume com água destilada. De seguida, definiu-se o comprimento de onda ótimo, 456 nm, leu-se um branco através com uma célula de vidro de 50 mm contendo apenas água destilada e traçou-se a curva de calibração no espectrofotómetro DR3900 HACH LANGE com os padrões preparados anteriormente.

De seguida, leu-se a absorvância da amostra de efluente tratado, sendo necessário realizar uma diluição para que a leitura se encontrasse dentro da gama de trabalho já definida pela concentração dos padrões de cor.

5.2. Determinação do Teor de Sulfatos

Para a implementação da determinação do teor de sulfatos utilizou-se o método gravimétrico com ignição do resíduo, 4500C. do SMEWW (Lipps, 2017).

O sulfato é precipitado numa solução de ácido clorídrico como sulfato de bário por adição de cloreto de bário. Ao entrar em ebulição forma-se o precipitado. Após digestão, o precipitado é filtrado, lavado com água, calcinado e por fim pesado.

5.2.1. Procedimento

A determinação de sulfatos é condicionada pela presença de sílica, pelo que caso uma amostra contenha valores superiores a 25 mg/L, esta deverá ser removida.

Determinação de sílica pelo método do azul de heteropólio

Para a determinação de sílicas através do método do azul de heteropólio começou-se por preparar um branco colocando 25 mL de água destilada na célula de vidro de 50mm. Juntou-se 0,5 mL de solução Molibdato 3, colocou-se a tampa na célula, agitou-se e aguardou-se 4 minutos. Seguidamente adicionou-se 0,5 mL de ácido cítrico, colocou-se a tampa na célula, agitou-se e aguardou-se 1 minuto. Leu-se o branco no espectrofotómetro da HACH LANGE, sendo este o zero do equipamento. Para a determinação de sílica na amostra de efluente tratado colocou-se 25 mL de amostra na célula, juntou-se 0,5 mL de Molibdato 3, colocou-se a tampa na célula, agitou-se e aguardou-se 4 minutos. Seguidamente adicionou-se 0,5 mL de ácido cítrico, colocou-se a tampa na célula, agitou-se e aguardou-se 1 minuto. Por fim, adicionou-se 0,5 mL de ácido amino F e leu-se a concentração de sílica da amostra no espectrofotómetro da HACH LANGE. Como na amostra de efluente tratado a concentração de sílica é muito baixa não foi necessário remover.

Procedimento a adotar na presença de sílica

Caso a concentração de sílica fosse superior a 25 mg/L começava-se por evaporar a amostra num banho de água. Adicionava-se 1 mL de HCl, rodando o cadinho para que o ácido entrasse em contacto com todo o resíduo. De seguida, colocava-se a amostra a secar na estufa a 180 °C. Adicionava-se 2 mL de água destilada e 1 mL de HCl e voltava-se a colocar no banho de água. De seguida, adicionava-se mais 2 mL de HCl, água quente para solubilizar o resíduo e filtrava-se. Lavar-se-ia a sílica insolúvel diversas vezes com água quente. Por fim, descartar-se-ia o resíduo.

Determinação de sulfatos

Para a precipitação do sulfato de bário começou-se por colocar 250 mL de amostra num balão de Erlenmeyer, ajustou-se o pH (4,5 – 5,0) com HCl. Adicionou-se mais 1 a 2 mL de HCl e colocou-se a aquecer até ebulição, sob suave agitação. Juntou-se solução de cloreto de bário até a precipitação parecer completa, e adicionou-se mais 2 mL em excesso. Caso a precipitação fosse pouco significativa seria necessário adicionar 5 mL de BaCl₂. Deixou-se digerir a amostra entre os 80 e 90 °C durante, no mínimo, 2 horas.

Após o tempo de digestão, filtrou-se a amostra com um filtro de papel sem cinzas 1246 da Filter-Lab e lavou-se com água destilada quente para a eliminação dos iões

cloreto. Depois das lavagens colocou-se o filtro num cadinho, previamente pesado, e levou-se à mufla Nabertherm 800 °C durante 1 hora.

Para terminar, pesou-se o cadinho e através da equação 38 determinou-se a concentração de sulfatos na amostra.

$$mg\ SO_4^{2-}/L = \frac{mg\ BaSO_4 \times 411,6}{Volume\ de\ amostra} \quad (36)$$

5.3. Determinação da Condutividade

Para a implementação da determinação condutividade utilizou-se o método condutimétrico, 2510B. do SMEWW (Lipps, 2017).

A condutividade elétrica (capacidade de uma solução transportar corrente elétrica, proporcional ao teor de sólidos dissolvidos) é medida utilizando um condutivímetro.

5.3.1. Procedimento

Iniciou-se o método com a calibração do aparelho, determinando-se assim, a constante da célula, enxaguando a célula de condutividade com o padrão de cloreto de potássio 0,01 M.

De seguida lavou-se cuidadosamente a célula com uma ou mais porções da amostra. Ajustou-se a temperatura para cerca de 25 °C e determinou-se a condutividade da amostra. Como o condutivímetro mede automaticamente a temperatura e a leitura diretamente, regista-se o valor exibido.

6. Apresentação e Discussão de Resultados

Para que o processo de validação de um método analítico seja devidamente concluído é necessário proceder a uma avaliação estatística dos dados experimentais, tal como é apresentado nesta secção.

6.1. Validação Indireta da Determinação da Cor

Efetuaram-se diversos ensaios que permitiram a obtenção dos vários parâmetros necessários, referidos na parte introdutória deste trabalho, para validação do método utilizando como base o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química”. Com base na determinação desses parâmetros foi possível estabelecer os seus respetivos critérios de aceitação para o futuro trabalho de rotina.

6.1.1. Quantificação

6.1.1.1. Curva de Calibração

Gama de Trabalho

A gama de trabalho foi analisada, ainda que a mesma estivesse previamente definida na referência bibliográfica reconhecida SMEWW que refere que o método apresenta linearidade de 5 a 100 mg/L padrão de cor platino-cobalto, 500 Pt-Co (Lipps, 2017).

Para tal foi analisada a estabilidade da gama de trabalho em condições de repetibilidade, com pelo menos 10 leituras dos padrões com concentrações de 5 e 100 mg/L Pt-Co no mesmo dia, através do teste de homogeneidade de variâncias, tabela 2.

Tabela 2 – Teste de homogeneidade de variâncias para os padrões de menor e maior concentração

Ensaio Leitura	Abs Padrão 5 mg/L	Abs Padrão 100 mg/L
1	0,005	0,127
2	0,006	0,128
3	0,005	0,126
4	0,005	0,127
5	0,005	0,126
6	0,005	0,127
7	0,006	0,126
8	0,005	0,127
9	0,005	0,127
10	0,006	0,126

Segundo a literatura a absorvância deve encontrar-se entre os 0,2 e os 0,8 e observando os resultados obtidos da tabela 2, verifica-se que estes se encontram abaixo desta gama.

Para verificar a estabilidade da gama de trabalho em condições de repetibilidade determinou-se a média e o desvio-padrão, tabela 3, utilizando como *software* a folha de cálculo “Microsoft Excel”.

Tabela 3 – Determinação da média e do desvio-padrão dos extremos da gama de trabalho

	Média	Desvio-padrão
Padrão 5 mg/L	0,005	0,00048
Padrão 10 mg/L	0,127	0,00067

De seguida procedeu-se ao teste de Fisher para uma probabilidade de 99%, com base na norma ISO 8466-1. Calculou-se o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher através da folha de cálculo “Microsoft Excel” com a função INV F para 9 graus de liberdade: $INV F(99\%;9;9) = 5,35$. Determinou-se de seguida o valor teste de PG, pela equação 8:

$$PG = \frac{0,00067^2}{0,00048^2} = 1,95$$

O valor teste de PG (1,95) é inferior ao valor tabelado da distribuição F (5,35), pelo que existe homogeneidade de variâncias para o nível de significância de 1%; logo, a gama de trabalho está bem ajustada, como seria espectável.

Linearidade

A linearidade pode ser avaliada através de um modelo estatístico, de acordo com a norma ISO 8466-1. A partir de um conjunto de pares ordenados, calculou-se a função de calibração linear e a função de calibração não linear, bem como os respetivos desvios-padrão residuais.

Após a preparação dos diversos padrões de platino-cobalto, como já mencionado no capítulo anterior, estes foram medidos no espectrofotómetro e estabeleceu-se um gráfico de calibração. Este procedimento foi testado três vezes, como demonstra a tabela 4.

Tabela 4 – Dados obtidos para a determinação inicial das três curvas de calibração

C (mg/L)	Absorvância		
	1	2	3
0,0	0,000	0,000	0,000
5,0	0,009	0,008	0,008
10,0	0,015	0,013	0,014
15,0	0,021	0,020	0,023
20,0	0,030	0,030	0,027
30,0	0,040	0,041	0,041
40,0	0,054	0,055	0,054
50,0	0,066	0,065	0,064
100,0	0,129	0,131	0,130

Para avaliar a linearidade recorreu-se ao modelo estatístico para determinar as equações das curvas de calibração considerando um ajuste de 1ª ordem e um ajuste de 2ª ordem. Para tal utilizou-se a folha de cálculo “Microsoft Excel”, onde foram introduzidos

os valores de concentração e das absorvâncias que permitiram a construção da curva de calibração com ajuste linear. Com as concentrações ao quadrado e os valores de absorvância construiu-se a curva de calibração com ajuste de 2ª ordem (ver anexo II). A partir desses dados e com a ferramenta “Dados – Análise de Dados – Regressão” foi possível obter os valores dos parâmetros característicos das curvas, assim como os respectivos desvios-padrão residuais, $S_{y/x}$ de 0,0013 e S_y^2 de 0,0014. Recorrendo à equação V referida na parte introdutória deste trabalho, considerando 9 graus de liberdade (N), calculou-se a diferença de variâncias (DS^2) igual a $7,465 \times 10^{-7}$ e obteve-se o valor teste PG igual a 0,001. Esse valor foi comparado com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher, obtido pela folha de cálculo “Microsoft Excel” $INV F(95\%; N-2; N-3)$: 4,207. Como o valor de PG é menor que o valor tabelado, concluiu-se que a curva de calibração obtida apresenta linearidade na gama de trabalho considerada, confirmando-se que a equação linear é a que mais se adequa ao método.

Também se pode observar o coeficiente de correlação da curva de calibração, que geralmente é aconselhável que apresente valores superiores a 0,995. A curva de calibração considerada apresenta um coeficiente de correlação de 0,999 indicando assim ser muito satisfatória a linearidade da curva, figura 8.

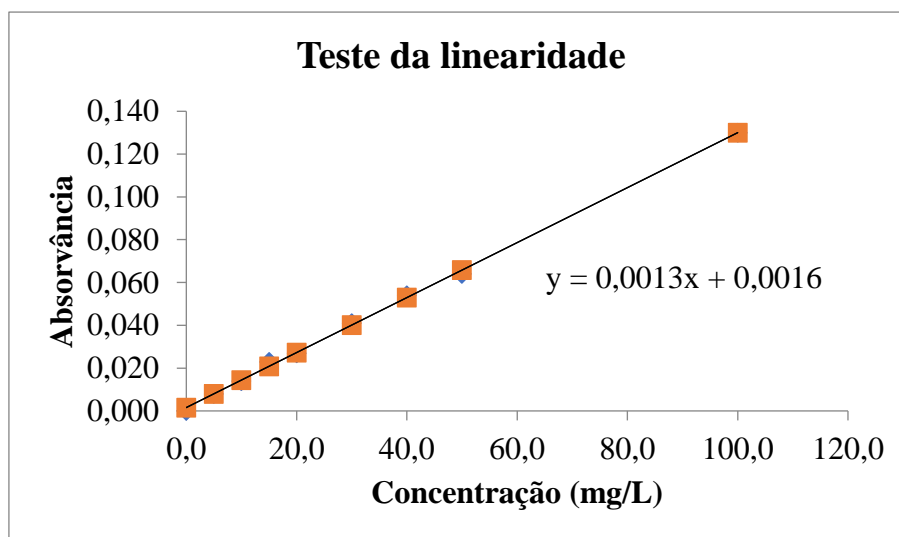


Figura 8 – Curva de calibração após o teste da linearidade

Calculou-se ainda o desvio-padrão do método, S_m , através da equação 12 que permite verificar a qualidade da análise:

$$S_m = \frac{0,0013}{0,0013} = 1$$

O desvio-padrão do método é de 1, um valor relativamente baixo, revelando que a análise foi efetuada com qualidade.

Calculou-se ainda, o coeficiente de variação do método, CV_m , através da expressão 13:

$$CV_m(\%) = \frac{1}{33,8} \times 100\% = 3\%$$

O sistema apresenta boa repetibilidade uma vez que o coeficiente de variação do método é de 3%, bastante abaixo dos 10%.

6.1.1.2. Limiares Analíticos do Método de Ensaio

Para o método em causa e como envolve a utilização de uma calibração linear, o limite de deteção é calculado através da equação 16. Sabendo que o valor do desvio-padrão residual na curva de calibração utilizada é de 0,0013, assim como o valor do desvio-padrão, então:

$$L. D. = \frac{3,3 \times 0,0013}{0,0013} = 3,30 \text{ mg/L}$$

O limite de deteção é de 3,30 mg/L que corresponde à concentração mínima que é possível distinguir do branco, ou seja, de uma amostra que contém a mesma matriz mas não contém o analito.

Já para o limite de quantificação é utilizado a equação 18. Tal como anteriormente, sabendo que o valor do desvio-padrão residual na curva de calibração utilizada é de 0,0013 e o valor do declive é 0,0013, então:

$$L. Q. = \frac{10 \times 0,0013}{0,0013} = 10 \text{ mg/L}$$

Assim, conclui-se que o método só consegue quantificar amostras com concentrações superiores a 10 mg/L.

6.1.1.3. Sensibilidade

Tal como foi visto anteriormente, a curva de calibração é definida por um modelo linear, logo a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa curva de calibração, ou seja, 0,0013.

6.1.2. Precisão

6.1.2.1. Repetibilidade

A determinação da repetibilidade, tabela 5, foi realizada através de um método intralaboratorial onde se efetuaram numa série de medições (N=10) sobre o mesmo padrão. Este procedimento foi repetido em dois padrões com diferentes níveis de concentração, pois é importante a determinação da repetibilidade nos extremos da gama de trabalho, uma vez que são os padrões que mais facilmente sofrem desvios, ou seja, padrão de 5 mg/L e padrão de 100 mg/L.

Tabela 5 – Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº Leituras	Absorvância (Padrão 5 mg/L)	Absorvância (Padrão 100 mg/L)
1	0,005	0,127
2	0,006	0,128
3	0,005	0,126
4	0,005	0,127
5	0,005	0,126
6	0,005	0,127
7	0,006	0,126
8	0,005	0,127
9	0,005	0,127
10	0,006	0,126
Média	0,005	0,127
Desvio-padrão	0,0005	0,001
CVr (%)	9,11	0,53
R	0,001	0,002

Mediante a análise dos resultados da tabela 5, o sistema apresenta boa repetibilidade uma vez que o coeficiente de variação é suficientemente baixo, ou seja, menor que 10%. Quanto menor for o coeficiente de variação, melhor é a repetibilidade. O facto do padrão de 5 mg/L apresentar um CVr superior ao do padrão 100 mg/L, pode estar relacionado com a pequena quantidade de analito presente no padrão de menor concentração, bem como um maior número de erros aleatórios associados ao seu processo de medição, provavelmente por se estar a trabalhar no limite de deteção do aparelho.

Uma vez que será mais realista a precisão sobre amostras, para minimizar efeitos de matriz, foi também realizada a avaliação da repetibilidade na amostra de efluente tratado, tabela 6.

Tabela 6 - Avaliação da repetibilidade para a amostra de efluente tratado: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº Leituras	Absorvância (Amostra efluente)
1	0,251
2	0,221
3	0,252
4	0,252
5	0,250
6	0,248
7	0,248
8	0,251
9	0,242
10	0,254
Média	0,247
Desvio-padrão	0,010
CVr (%)	3,92
R	0,03

Como se verifica na tabela 6 o sistema apresenta boa repetibilidade uma vez que o coeficiente de variação é suficientemente baixo, ou seja, menor que 10%.

6.1.2.2. Precisão Intermédia

A precisão também pode ser avaliada recorrendo ao parâmetro precisão intermédia, tabela 7, que consiste na análise, em duplicado, do padrão de maior concentração e da amostra de efluente tratado em intervalos temporais diferentes, utilizando como base o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química”.

Tabela 7 - Avaliação da precisão intermédia no padrão de 100 mg/L e na amostra de efluente tratado: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº Leituras	Absorvância (Padrão 100 mg/L)	Absorvância (Amostra de efluente tratado)
1	0,130	0,243
2	0,131	0,249
1	0,133	0,241
2	0,132	0,242
1	0,131	0,253
2	0,131	0,252
1	0,131	0,253
2	0,131	0,254
1	0,131	0,254
2	0,131	0,255
1	0,131	0,258
2	0,131	0,260
1	0,130	0,263
2	0,130	0,261
1	0,129	0,263
2	0,129	0,258
1	0,128	0,274
2	0,127	0,269
1	0,125	0,272
2	0,126	0,270

Tabela 7 – Continuação da avaliação da precisão intermédia no padrão de 100 mg/L e na amostra de efluente tratado: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº Leituras	Absorvância (Padrão 100 mg/L)	Absorvância (Amostra de efluente tratado)
1	0,124	0,272
2	0,124	0,271
1	0,132	0,277
2	0,132	0,278
1	0,129	0,273
2	0,128	0,273
1	0,128	0,265
2	0,129	0,269
1	0,133	0,288
2	0,133	0,287
Média	0,130	0,263
Desvio-padrão	0,003	0,012
CVr (%)	1,94	4,69
r	0,007	0,034

Analisando os resultados da tabela 7, o método apresenta boa precisão intermédia quer para o padrão de maior concentração, quer para a amostra de efluente tratado, uma vez que o coeficiente de variação é suficientemente baixo, ou seja, menor que 10%.

Em resumo

Para uma melhor perceção dos resultados obtidos na validação do método da determinação da cor a tabela 8 resume todos os parâmetros calculados: o teste da homogeneidade de variâncias, a linearidade, a repetibilidade e por fim a precisão intermédia.

Tabela 8 – Parâmetros calculados para a validação do método da determinação da cor

	Parâmetros determinados	Padrão 5 mg/L	Padrão 10 mg/L	Amostra de efluente tratado
Homogeneidade de variâncias	Média	0,005	0,127	-
	Desvio padrão	0,00048	0,00067	-
	PG (99%)	1,95		-
Linearidade	$S_{y/x}$	-	-	0,0013
	S_y^2	-	-	0,0014
	DS^2	-	-	$7,465 \times 10^{-7}$
	PG (95%)	-	-	0,001
	Coefficiente de correlação	-	-	0,999
	Sm	-	-	1,0
Linearidade	CVm (%)	-	-	3
	Sensibilidade	-	-	0,0013
	L.D (99,7%)	-	-	3,30
	L.Q	-	-	10,0
Repetibilidade (95%)	Média	0,005	0,0127	0,247
	Desvio-padrão	0,0005	0,001	0,010
	CVr (%)	9,11	0,53	3,92
	r	0,001	0,002	0,03
Precisão intermédia	Média	-	0,130	0,263
	Desvio-padrão	-	0,003	0,012
	CVr (%)	-	1,94	4,69
	r	-	0,007	0,034

Através da análise da tabela 8 é de salientar que todos os coeficientes de variação calculados são inferiores a 10% demonstrando que o método apresenta uma boa repetibilidade e uma boa precisão.

6.1.3. Incerteza do Método de Análise

Para a estimativa da incerteza associada ao procedimento analítico utilizou-se a metodologia recomendada no Guia Eurachem/Relacre 1 (Relacre, 2002), a abordagem “passo-a-passo”. Esta é uma metodologia trabalhosa, mas que na ausência de um histórico de dados é a que garante um nível de aproximação mais elevada.

Como se trata de um polinómio do 1º grau temos uma função linear do tipo, equação 37:

$$y = bx + a \quad (37)$$

Então a concentração da amostra será dada pela equação 38:

$$C = \frac{y_{lido} - a}{b} \quad (38)$$

Quando a concentração da amostra problema sai dos limites definidos para a curva de calibração é necessário proceder à sua diluição. Neste caso, a amostra diluída que é introduzida no equipamento, e apurada uma concentração (C') diferente da amostra problema.

Assim, a concentração da amostra problema será obtida a partir da equação 39:

$$C = \frac{C' \times V_{final}}{V_{pip}} \quad (39)$$

Sendo,

V_{final} - volume final de amostra diluída

V_{pip} - volume pipetado da amostra que vai ser diluída

6.1.3.1. Incerteza Associada à Interpolação na Curva de Calibração

A incerteza padrão associada ao cálculo do desvio-padrão da concentração da amostra problema (C) como resultado da interpolação na reta de calibração pelo método dos mínimos quadrados será dada pela equação 40:

$$u_{reta} = \frac{s_y}{b} \times \sqrt{\left[\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y_{lido} - \bar{y})^2}{b^2 \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right]} \quad (40)$$

Como $\bar{y} = a + b \times \bar{x}$ e $y_{lido} = a + b \times C$ a equação anterior é escrita seguido a equação 41.

$$u_{reta} = \frac{s_y}{b} \times \sqrt{\left[\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(C - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right]} \quad (41)$$

Sendo:

s_y - desvio padrão residual

b - declive da reta

N - número de padrões utilizados no traçado da reta de calibração

n - número de replicados utilizados na amostra

C - concentração da amostra problema

\bar{x} - valor médio das concentrações dos padrões de calibração

x_i - concentração dos padrões de calibração

Como já tinha sido referido anteriormente, através da reta de calibração, o desvio-padrão residual é de 0,0013, o declive é de 0,0013 e o valor médio das concentrações dos padrões é de 33,8. Assim, calculou-se de seguida a incerteza associada à interpolação na curva de calibração através da equação 41:

$$u_{reta} = \frac{0,0013}{0,0013} \times \sqrt{\left[\frac{1}{9} + \frac{1}{1} + \frac{(1887,69 - 33,8)^2}{7776,56^2} \right]} = 1,0543$$

Quando a amostra problema é diluída, a incerteza associada à concentração da amostra terá mais duas componentes resultantes da aplicação da Lei da Propagação à equação 41. Assim teremos a equação 42:

$$u(C) = C \times \sqrt{\left[\frac{u(C')}{C'} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{pip})}{V_{pip}} \right]^2 + \left[\frac{u(V_{final})}{V_{final}} \right]^2} \quad (42)$$

sendo:

C - Concentração da amostra problema

$u(C')$ - Incerteza padrão associada à concentração da amostra problema

C' - Concentração da amostra problema após diluição

$u(V_{pip})$ - Incerteza padrão associada ao volume de amostra problema pipetado para a diluição da amostra problema

V_{pip} - Volume pipetado da amostra problema

$u(V_{final})$ - Incerteza padrão associado ao volume final da amostra problema diluída

V_{final} - Volume final de amostra diluída

Através da média dos resultados obtidos na repetibilidade $y = 0,247$ e substituindo na reta de calibração $y = 0,0013x + 0,0016$, obtém-se a concentração da amostra após diluição:

$$0,247 = 0,0013x + 0,0016$$

$$\Leftrightarrow 0,247 - 0,0016 = 0,0013x$$

$$\Leftrightarrow \frac{0,2454}{0,0013} = x$$

$$\Leftrightarrow x = 188,769 \frac{mg}{L} = C'$$

Como a amostra sofreu uma diluição 1:10, obtemos a concentração inicial da amostra problema:

$$C = 188,769 \frac{mg}{L} \times 10 = 1887,69 mg/L$$

Os padrões foram preparados em balões de 100 mL com uma tolerância de $\pm 0,1$ mL, utilizando uma pipeta volumétrica de 1 mL com uma tolerância de $\pm 0,007$ mL; uma pipeta volumétrica de 2 mL com uma tolerância de $\pm 0,010$ mL; uma pipeta volumétrica de 5 mL com uma tolerância de $\pm 0,015$ mL; uma pipeta volumétrica de 10 mL com uma tolerância de $\pm 0,02$ mL e uma pipeta de 20 mL com uma tolerância de $\pm 0,03$ mL. Os ensaios decorreram num ambiente climatizado, pelo que o termo da temperatura é desprezável.

A incerteza padrão associada ao volume da amostra problema que foi pipetado para a diluição e a incerteza padrão associada ao volume final da amostra diluída é dada pela equação 43, segundo a metodologia recomendada no Guia Eurachem/Relacre 1:

$$u(V) = \frac{2 \times \text{tolerância}}{\sqrt{12}} \quad (43)$$

Assim, através da folha de cálculo “Microsoft Excel” calculou-se a incerteza padrão associada às pipetas e ao volume final da amostra diluída, tabela 9, admitindo-se uma distribuição retangular.

Tabela 9 - Determinação da incerteza padrão do balão volumétrico e das pipetas utilizadas

Fonte de incerteza	Tolerância (mL)	Incerteza padrão (mL)
Balão Volumétrico	0,1	0,058
Pipeta 1 mL	0,007	0,004
Pipeta 2 mL	0,01	0,006
Pipeta 5 mL	0,015	0,009
Pipeta 10 mL	0,02	0,012
Pipeta 20 mL	0,03	0,017

Para o cálculo da incerteza associada aos padrões de trabalho também se aplica a Lei de Propagação. Se forem $C_1, C_2, C_3, \dots, C_i$ as concentrações de cada um dos padrões de trabalho, a incerteza associada aos padrões será dada pela equação 44:

$$u(\text{padrões}) = \sqrt{\mu(C_1)^2 + \mu(C_2)^2 + \dots + \mu(C_i)^2} \quad (44)$$

Assim, através da equação 42, calculou-se a incerteza associada à concentração de cada um dos padrões utilizados, tabela 10:

Tabela 10 – Determinação da incerteza associada à concentração de cada um dos padrões de trabalho

Concentração (mg/L)	Volume (mL)	u (C)	u (C)²
5	1	1,054	1,112
10	2	1,055	1,112
15	3	2,109	4,449
20	4	2,109	4,450
30	6	2,110	4,453
40	8	3,166	10,02
50	10	1,056	1,116
100	20	1,059	1,122

Calcula-se, assim, a incerteza associada à concentração da amostra, através da equação 42:

$$u(C) = 1887,69 \times \sqrt{\left[\frac{1,0543}{188,769}\right]^2 + \left[\frac{0,012}{10}\right]^2 + \left[\frac{0,058}{100}\right]^2} = 10,82$$

De seguida, através da equação 44, determinou-se a incerteza associada aos padrões de trabalho:

$$u(\text{padrões}) = \sqrt{1,112 + 1,112 + 4,449 + 4,450 + 4,453 + 10,02 + 1,116 + 1,122}$$

$$\Leftrightarrow u(\text{padrões}) = 5,276$$

Quando este processo de cálculo está associado à aplicação de um método de ensaio, a incerteza combinada terá uma outra componente associada à precisão/variabilidade/dispersão do método, de forma a agrupar os efeitos aleatórios/de dispersão/de variabilidade não contabilizados e que possivelmente podem existir nos diferentes passos do método de ensaio.

Assim, para o caso dos padrões de controlo, teremos a equação 45:

$$u(\text{var}) = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \quad (45)$$

Em que S_n representa o desvio padrão associado à média dos últimos n valores de concentração do padrão de controlo.

Assim, obtém-se:

$$u(var) = \frac{0,0124}{\sqrt{2}} = 0,00620$$

A incerteza combinada será dada pela equação 46:

$$u_c(C) = \sqrt{[u(C)]^2 + [u(var)]^2 + [u(padrões)]^2} \quad (46)$$

$$\Leftrightarrow u_c(C) = \sqrt{10,82^2 + 0,0062^2 + 5,276^2} = 12,04$$

Já a incerteza expandida será dada pela equação 47:

$$U(C) = K \times u_c(C) \quad (47)$$

Onde, para o grau de confiança de cerca de 95,45%, $K=2$. Assim:

$$U(C) = 2 \times 12,04 = 24,08$$

6.1.4. Cartas de Controlo

Através dos resultados obtidos da precisão intermédia da amostra de efluente tratado realizou-se a carta de controlo de indivíduos, figura 9. A média é de 0,2632, tal como o valor da linha central. O desvio-padrão é de 0,012, assim, através da equação 27, a linha de aviso superior é de 0,2879; através da equação 28 a linha de aviso inferior é de 0,2385; através da equação 29 a linha de controlo superior é de 0,3003; e através da equação 30 a linha de controlo inferior é de 0,2262.

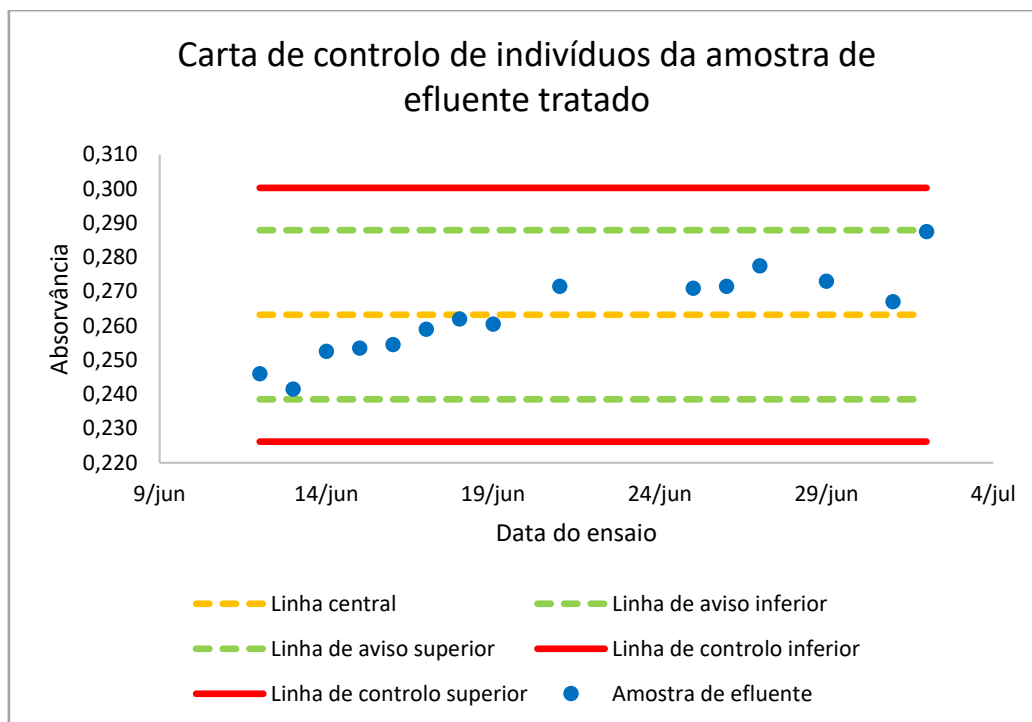


Figura 9 – Carta de controlo de indivíduos da amostra de efluente tratado

Observando a carta de indivíduos todos os pontos da amostra de efluente estão dentro dos limites estabelecidos. Contudo existe um erro sistemático, pois, segundo a norma ISO 7870-2 tal se verifica quando existem 7 pontos ou mais sucessivos localizados num dos lados da linha central, possivelmente devido à calibração do aparelho, uma vez que este é calibrado semanalmente. Assim, o sistema não está sob controlo.

A carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado está elaborada na figura 10. Segundo a tabela da norma ISO 7870-2, o valor do d_2 é de 1,128, do D_1' é de 0 tal como o de D_1 e o de D_2' é de 2,834, uma vez que as leituras são em duplicado, então $n=2$. Através da equação 31 a linha central é igual a 0,0139; a linha de aviso superior é igual a 0,0350, equação 33; através da equação 32, a linha de aviso inferior é igual a 0; através da equação 34 a linha de controlo superior é de 0,0455 e a linha de controlo inferior é de 0, através da equação 35.

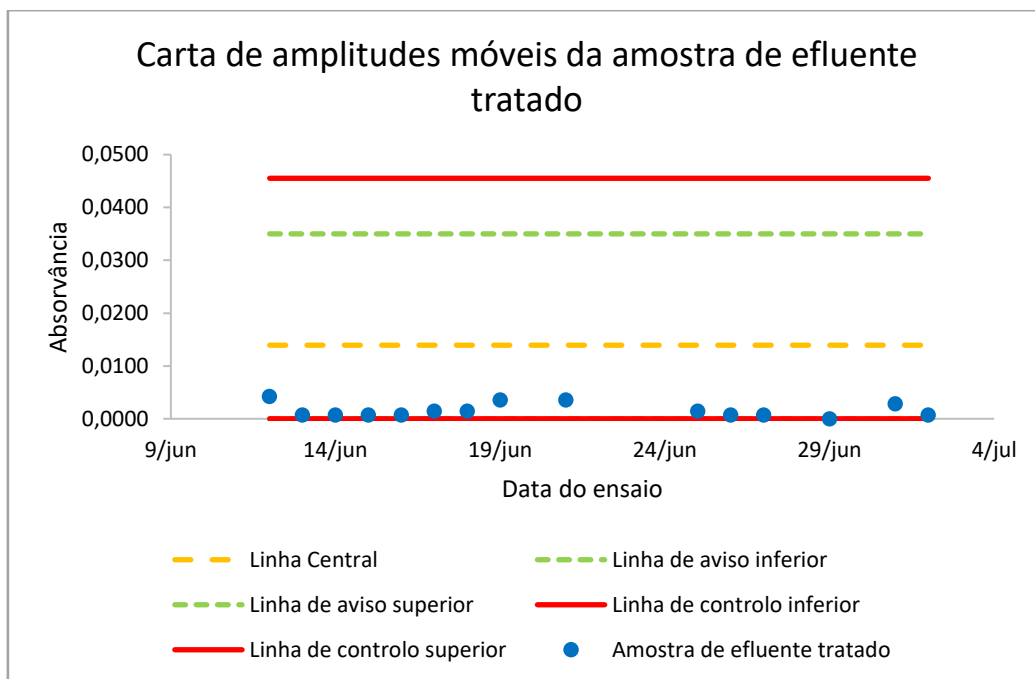


Figura 10 - Carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado

Segundo a carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado, como a amostra no mesmo dia é muito idêntica e em dias diferentes são muito semelhantes, o desvio-padrão é muito pequeno, quase zero, daí os resultados obtidos se encontrarem muito próximo da linha de controlo inferior. Podemos então concluir que o ensaio foi realizado com bastante rigor estando os resultados obtidos muito próximos do ideal, ou seja, com amplitudes igual a zero.

Já para o padrão de maior concentração obteve-se carta de controlo de indivíduos representada na figura 11. A média é de 0,1297, tal como o valor da linha central. O desvio-padrão é de 0,0025, assim, através da equação 27 a linha de aviso superior é de 0,1347; através da equação 28 a linha de aviso inferior é de 0,1246; através da equação 29 a linha de controlo superior é de 0,1372; e através da equação 30 a linha de controlo inferior é de 0,1221.

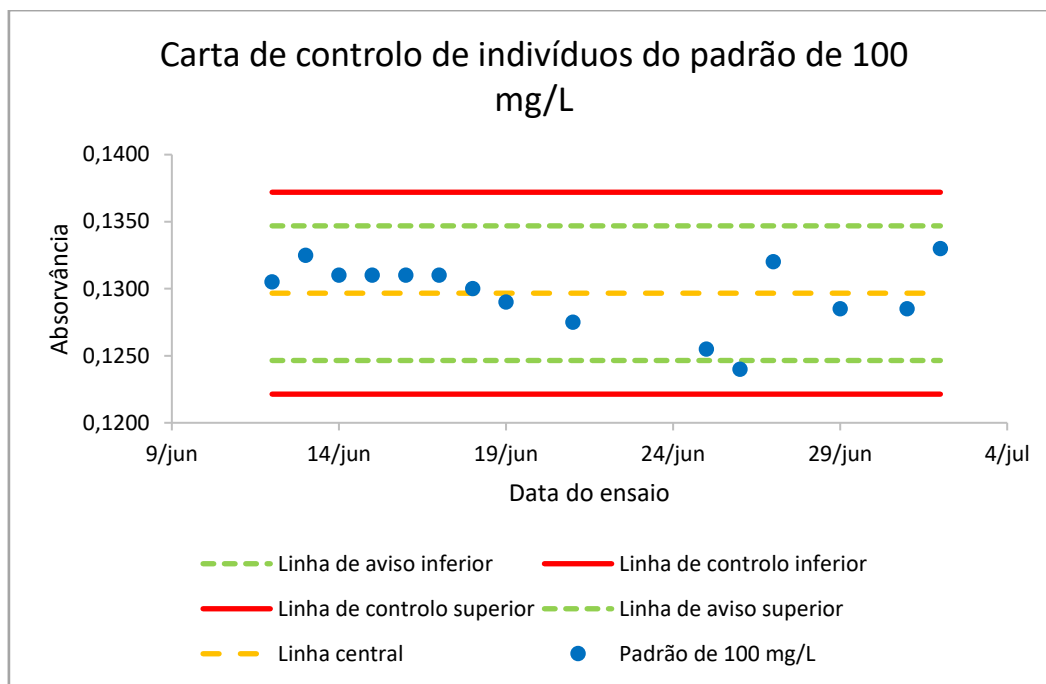


Figura 11 - Carta de controlo de indivíduos do padrão de 100 mg/L

Observando a carta de indivíduos para o padrão de 100 mg/L, tal como aconteceu com a amostra de efluente tratado, não existem pontos fora das linhas de controlo. As leituras realizadas tanto ao padrão de maior concentração como à amostra de efluente tratado foram realizadas no mesmo espaço de tempo, logo advém o mesmo erro sistemático, a calibração do espectrofotómetro.

Para os mesmos valores das constantes, consultadas na norma ISO 7870-2, a carta de amplitudes móveis do padrão de 100 mg/L, figura 12, através da equação 31 a linha central é igual a 0,0028; a linha de aviso superior é igual a 0,0071, equação 33; através da equação 32 a linha de aviso inferior é igual a 0; através da equação 34 a linha de controlo superior é de 0,0093 e a linha de controlo inferior é de 0, através da equação 35.

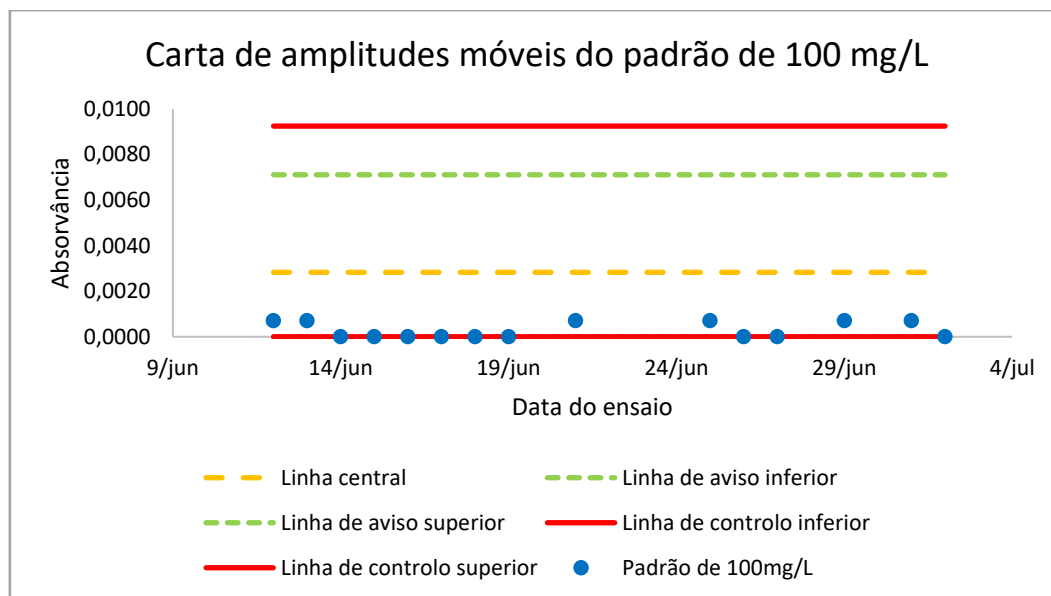


Figura 12 - Carta de amplitudes móveis do padrão de 100 mg/L

Observando a carta de amplitudes móveis do padrão de 100 mg/L, tal como aconteceu com a amostra de efluente tratado, o desvio-padrão entre os duplicados de cada amostra é muito próximo de zero, daí se encontrar próximo da linha de controlo inferior, sendo evidente o rigor na realização do ensaio em questão.

6.2. Validação Indireta da Determinação do Teor de Sulfatos

O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* refere que se deve ajustar o volume de amostra de modo que tenha cerca de 50 mg de sulfatos num volume de 250 mL, contudo caso a concentração de SO_4^{2-} seja inferior, devem analisar-se apenas 150 mL de amostra (Lipps, 2017). Como não se conseguia prever a concentração de SO_4^{2-} na amostra de efluente tratado, iniciou-se o estudo da quantidade de volume a utilizar no ensaio. Assim, realizou-se em duplicado, em situação de rotina, durante 10 dias, a determinação do teor em sulfatos em 250 mL e em 150 mL. Foram, ainda, guardadas uma quantidade suficiente de amostra para envio para o LABQUI – Laboratório de Química e Ambiente, em Oeiras, para que se pudessem comparar os resultados obtidos, anexo III.

Comparando os resultados obtidos com os resultados do LABQUI existe um desvio elevado, podendo dever-se ao facto dos métodos utilizados para a determinação de sulfatos serem diferentes, sabendo apenas que se trata de um método interno do

laboratório baseado em documentos normativos, nada de relevante se pode concluir. Em relação às determinações com os dois volumes diferentes, 250 mL e 150 mL, e depois de calculado o erro entre as médias dos resultados obtidos verificou-se que para o volume de 250 mL o erro é menor do que para o volume de 150 mL e inferior a 10%, podemos, então, assumir que o volume de 250 mL é o mais indicado para o tipo de amostra de efluente tratado em questão.

6.2.1. Quantificação

6.2.1.1. Limiares Analíticos do Método de Ensaio

Segundo o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química” para o cálculo dos limiares analíticos foram realizados ensaios em branco, ou seja, apenas com água destilada, em situação de rotina, tabela 11.

Tabela 11 - Ensaio em branco em situação de rotina

Nº de ensaios	Resíduo (mg)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
1	32,400	53,343
2	34,400	56,636
3	25,600	42,148
4	25,300	41,654
5	28,800	47,416
6	30,700	50,545
7	30,300	49,886
8	32,800	54,002
9	30,000	49,392
10	30,700	50,545
Média		49,557
Desvio-padrão		4,810

Para o método em causa, não envolvendo a utilização de uma calibração linear, o limite de deteção calculou-se utilizando a equação 14, sendo a média igual a 49,557 mg/L e o desvio-padrão igual a 4,810 mg/L, determinados através da folha de cálculo “Microsoft Excel”:

$$L.D. \cong 49,557 + 3,3 \times 4,810 = 65,40 \text{ mg/L}$$

O limite de detecção é de 65,40 mg/L, ou seja, é a concentração mínimo medida, a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável.

Já para o limite de quantificação utilizou-se a equação 17, para os mesmos valores de média e desvio-padrão:

$$L.Q. = 49,557 + 10 \times 4,810 = 97,70 \text{ mg/L}$$

O limite de quantificação é de 97,70 mg/L, ou seja, este método só quantifica amostras com concentrações superiores ao limite de quantificação.

6.2.2. Precisão

6.2.2.1. Repetibilidade

Uma vez que para este método de ensaio não são utilizados padrões e como é mais realista a precisão sobre amostras, para minimizar efeitos de matriz, foi realizada a avaliação da repetibilidade na amostra de efluente tratado. Efetuou-se uma série de medições (N=10) sobre a mesma amostra de efluente tratado, em condições idênticas, tabela 12.

Tabela 12 - Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº de ensaios	Resíduo (mg)	SO₄²⁻ (mg/L)
1	464,90	765,41
2	431,60	710,59
3	472,80	778,42
4	473,30	779,24
5	471,30	775,95
6	461,40	759,65
7	461,60	759,98
8	463,00	762,28
9	465,90	767,06
10	449,30	739,73
Média		759,83
Desvio-padrão		20,82
CVr (%)		2,74
r		57,67

Mediante a análise dos resultados da tabela 12, o sistema apresenta boa repetibilidade uma vez que o coeficiente de variação é suficientemente baixo, ou seja, menor que 10%. Quanto menor for o coeficiente de variação, melhor é a repetibilidade.

6.2.2.2. Precisão Intermédia

Como já foi referido anteriormente, a precisão também pode ser avaliada recorrendo ao parâmetro precisão intermédia, tabela 13, que consiste na análise, em duplicado, da amostra de efluente tratado em intervalos temporais diferentes e por analistas diferentes.

Tabela 13 - Avaliação da precisão intermédia: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº de Leituras	Resíduo (mg)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
1	561,20	923,96
2	558,80	920,01
1	557,10	917,21
2	555,60	914,74
1	545,70	898,44
2	507,20	835,05
1	541,00	890,70
2	552,10	908,98
1	531,80	875,56
2	530,70	873,74
1	531,20	874,57
2	555,30	914,25
1	522,50	860,24
2	516,00	849,54
1	543,70	895,15
2	538,70	886,92
1	531,00	874,24
2	513,70	845,76
1	549,50	904,69
2	565,60	931,20
Média		887,75
Desvio-padrão		13,96
CVr (%)		1,57
r		38,66

Analisando os resultados obtidos da tabela 13, o sistema apresenta boa precisão intermédia uma vez que o coeficiente de variação é de 1,57%.

Em resumo

Para uma melhor percepção dos resultados obtidos na validação do método da determinação do teor em sulfatos a tabela 14 resume todos os parâmetros calculados: a quantificação, a repetibilidade e por fim a precisão intermédia.

Tabela 14 - Parâmetros calculados para a validação do método da determinação do teor em sulfatos

	Parâmetros determinados	Amostra de efluente tratado
Quantificação	L.D (99,7%)	65,40 mg/L
	L.Q	97,70 mg/L
Repetibilidade (95%)	Média	759,83 mg/L
	Desvio-padrão	20,82 mg/L
	CVr	2,74 %
	r	57,67 mg/L
Precisão intermédia	Média	887,75 mg/L
	Desvio-padrão	13,96 mg/L
	CVr	1,57 %
	r	38,66 mg/L

6.2.3. Incerteza do Método de Análise

Tal como para o método anterior seguindo a metodologia recomendada no Guia Eurachem/Relacre 1, através da folha de cálculo “Microsoft Excel calculou-se a incerteza padrão associada ao volume da pipeta e da proveta utilizadas, tabela 15, admitindo-se uma distribuição retangular, utilizando a equação 45.

Tabela 15 - Determinação da incerteza padrão associada ao volume

Fonte de incerteza	Volume (mL)	Tolerância	Incerteza padrão
Proveta	250	1	0,5774
Pipeta	5	0,03	0,0173

Calculou-se, ainda, a incerteza padrão associada à toma de amostra, ou seja, às pesagens realizadas aos cadinhos, pela equação 48, para 95,45% de confiança:

$$u(m) = \sqrt{k \times \left(\frac{\text{tolerância}}{2}\right)^2} \quad (48)$$

Sendo a tolerância da balança analítica da Mettler Toledo de 0,00011 g, então:

$$u(m) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0,00011}{2}\right)^2} = 0,077782$$

Foi também necessário calcular a incerteza padrão associada à calcinação da amostra, equação 49:

$$u(mf) = \left(\frac{\text{tolerância}}{2}\right)^2 \quad (49)$$

Sendo a tolerância da mufla a 800 °C igual a 3 °C, então:

$$u(mf) = \left(\frac{3}{2}\right)^2 = 2,25$$

Assim, pela equação 50, calculou-se a incerteza combinada:

$$u_c(C) = \sqrt{[\mu(V_{pip})]^2 + [\mu(V_{final})]^2 + [\mu(m)]^2 + [\mu(mf)]^2} \quad (50)$$

$$\Leftrightarrow u_c(C) = \sqrt{[0,0173]^2 + [0,5774]^2 + [0,077782]^2 + [2,25]^2} = 2,324$$

Para o cálculo da incerteza combinada utilizou-se a equação 47, para o grau de confiança de cerca de 95,45%, $K=2$:

$$U(C) = 2 \times 2,324 = 2,648 \text{ mg/L}$$

6.2.4. Cartas de Controlo

Através dos resultados obtidos da precisão intermédia da amostra de efluente tratado, realizou-se a carta de controlo de indivíduos, figura 13, uma vez que a população é infinita, ou seja, a média e o desvio-padrão são valores conhecidos. A média é de 889,75, tal como o valor da linha central. O desvio-padrão é de 13,96, assim, através da equação 27, a linha de aviso superior é de 917,66; através da equação 28 a linha de aviso inferior é de 861,83; através da equação 29 a linha de controlo superior é de 931,62 e através da equação 30 a linha de controlo inferior é de 847,88.

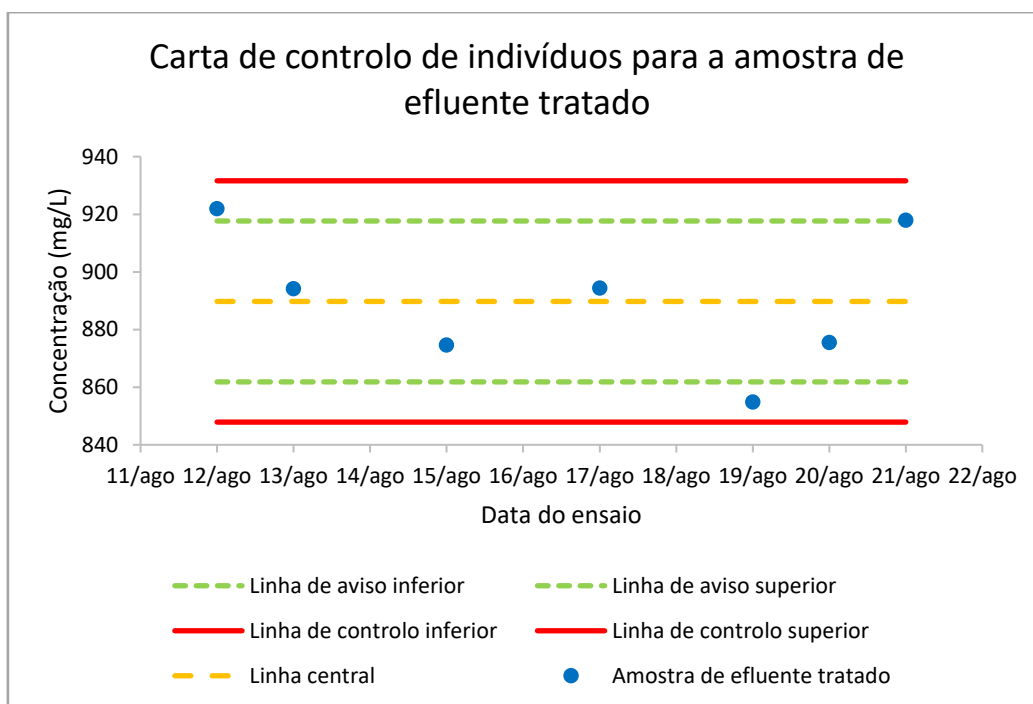


Figura 13 – Carta de controlo de indivíduos para amostra de efluente tratado

Observando a carta de indivíduos, uma vez que todos os pontos da amostra de efluente estão dentro dos limites estabelecidos pode-se dizer que a análise está sob controlo.

A carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado está elaborada na figura 14. Tal como aconteceu com método anterior, consultando a norma ISO 7870-2,

através da equação 31 a linha central é igual a 15,74; a linha de aviso superior é igual a 39,55, equação 33; através da equação 32, a linha de aviso inferior é igual a 0; através da equação 34 a linha de controlo superior é de 51,45 e a linha de controlo inferior é de 0, através da equação 35.

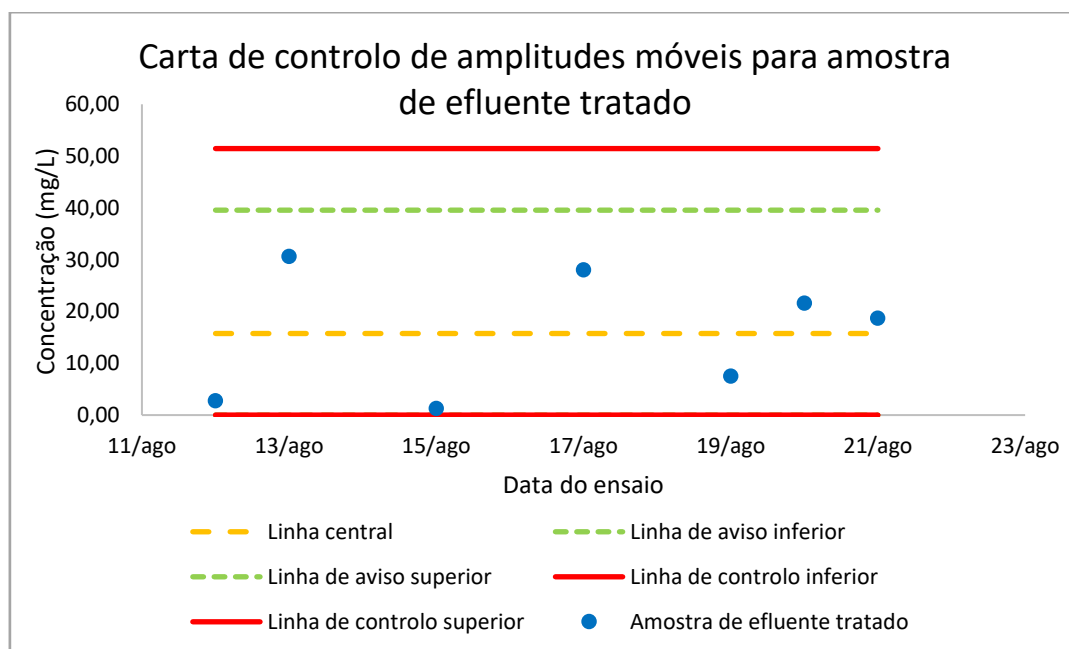


Figura 14 - Carta de amplitudes móveis para o efluente tratado

Também na carta de amplitudes móveis todos os pontos da amostra de efluente estão dentro dos limites estabelecidos podendo-se então dizer, que a análise está sob controlo, segundo a norma ISO 7870-2. Existe, contudo, maior diferença de amplitudes entre amostras, daí existir uma maior oscilação de resultados. Sendo, este caso, o mais típico numa análise de resultados.

6.3. Validação Indireta da Determinação da Condutividade

Para que o processo de validação de um método analítico seja devidamente concluído é necessário proceder a uma avaliação estatística dos dados experimentais, tal como é apresentado nesta secção.

6.3.1. Quantificação

6.3.1.1. Limiares Analíticos do Método de Ensaio

Para a determinação dos limiares analíticos do método, realizaram-se 10 ensaios em situação de rotina, em água destilada, tabela 16. Calculou-se a média e o desvio-padrão através da folha de cálculo “Microsoft Excel”.

Tabela 16 – Determinação dos limiares analíticos do método

Nº de ensaios	Condutividade μS/cm
1	0,8
2	0,7
3	0,8
4	0,7
5	0,7
6	0,8
7	0,8
8	0,7
9	0,8
10	0,8
Média	0,8
Desvio padrão	0,052
CV (%)	6,79

Para o método em causa, não envolvendo a utilização de uma calibração linear, o limite de deteção calculou-se utilizando a equação 15, sendo a média igual a 0,8 μS/cm e o desvio-padrão igual a 0,0052 μS/cm:

$$L. D. \cong 0,8 + 3,3 \times 0,0052 = 0,93 \mu\text{S/cm}$$

O limite de deteção é igual a 0,93 μS/cm, que corresponde à concentração mínima que é possível distinguir do branco, ou seja, de uma amostra que contém a mesma matriz mas não contém o analito.

Já para o limite de quantificação utilizou-se a equação 17, para os mesmos valores de média e desvio-padrão:

$$L. Q. = 0,8 + 10 \times 0,0052 = 1,276 \mu\text{S/cm}$$

O limite de quantificação é de 1,276 $\mu\text{S/cm}$, ou seja, esta é a menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada exatidão e precisão.

6.3.2. Precisão

6.3.2.1. Repetibilidade

Para este ensaio apenas é utilizado um padrão, que corresponde por sua vez ao padrão utilizado para a calibração do equipamento, segundo o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química”. Assim, efetuou-se uma série de medições (N=10) sobre o mesmo padrão, em condições idênticas, tabela 17.

Tabela 17 - Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº de ensaios	Condutividade $\mu\text{S/cm}$
1	1417,9
2	1400,1
3	1395,0
4	1389,9
5	1392,3
6	1388,3
7	1388,0
8	1384,7
9	1384,4
10	1384,4
Média	1393,0
Desvio-padrão	10,25
CVr (%)	0,74
r	28,40

Mediante a análise dos resultados da tabela 17, o sistema apresenta boa repetibilidade uma vez que o coeficiente de variação é suficientemente baixo, ou seja, menor que 10%. Quanto menor for o coeficiente de variação, melhor é a repetibilidade.

Avaliou-se também a repetibilidade para a amostra de efluente tratado, tabela 18.

Tabela 18 - Avaliação da repetibilidade: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº de ensaios	Condutividade $\mu\text{S/cm}$
1	3274,9
2	3333,5
3	3340,8
4	3340,8
5	3340,8
6	3342,7
7	3342,7
8	3344,7
9	3344,7
10	3346,6
Média	3335,0
Desvio-padrão	21,49
CVr (%)	0,64
r	59,52

Tal como ocorreu na análise da repetibilidade do padrão de 1408 $\mu\text{S/cm}$, para a amostra de efluente tratado, o método apresenta boa repetibilidade uma vez que o coeficiente de variação é bastante baixo, ou seja, 0,64%.

6.3.2.2. Precisão Intermédia

Como já foi referido anteriormente, a precisão também pode ser avaliada recorrendo ao parâmetro precisão intermédia, tabela 19, que consiste na análise, em duplicado, da amostra de efluente tratado em intervalos temporais diferentes.

Tabela 19 - Avaliação da precisão intermédia: média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CVr) e limite de repetibilidade (r)

Nº Leituras	Condutividade (Padrão 1408 µS/cm)	Condutividade (Amostra de efluente tratado µS/cm)
1	1451,3	2914,5
2	1443,8	2914,5
1	1446,6	2839,9
2	1416,6	2904,4
1	1431,2	2900,9
2	1390,7	2903,1
1	1409,5	2862,1
2	1406,3	2888,5
1	1451,7	2804,5
2	1423,7	2865,2
1	1399,3	3248,1
2	1395,0	3282,4
1	1453,3	2873,6
2	1427,7	2905,3
1	1447,9	2815,9
2	1434,6	2855,4
1	1415,6	2842,1
2	1416,0	2904,4
1	1431,2	2713,0
2	1411,5	2786,2
Média	1425,2	2901,2
Desvio-padrão	19,85	134,63
CVr (%)	1,39	4,64
r	55	373

Analisando os resultados obtidos da tabela 19, o sistema apresenta boa precisão intermédia, tanto no padrão como para a amostra de efluente tratado, uma vez que o coeficiente de variação é de 1,39% e de 4,64%, respetivamente.

Em resumo

Para uma melhor percepção dos resultados obtidos na validação do método da determinação da condutividade a tabela 20 resume todos os parâmetros calculados a quantificação, a repetibilidade e por fim a precisão intermédia.

Tabela 20 – Parâmetros calculados para a validação do método da determinação da cor

	Parâmetros determinados	Amostra de efluente tratado
Quantificação	L.D (99,7%)	0,93 $\mu\text{S/cm}$
	L.Q	1,276 $\mu\text{S/cm}$
Repetibilidade (95%)	Média	759,83 $\mu\text{S/cm}$
	Desvio-padrão	20,82 $\mu\text{S/cm}$
	CVr	2,74 %
	r	57,67 $\mu\text{S/cm}$
Precisão intermédia	Média	887,75 $\mu\text{S/cm}$
	Desvio-padrão	13,96 $\mu\text{S/cm}$
	CVr	1,57 %
	r	38,66 $\mu\text{S/cm}$

6.3.3. Incerteza do Método de Análise

Para a determinação da incerteza do método procedeu-se à calibração do equipamento pelo EIA-MetroCal, um laboratório de calibração acreditado pelo IPAC segundo a norma ISO/IEC 17025.

Através do certificado de calibração, anexo X, a incerteza do equipamento é de 17 $\mu\text{S/cm}$. Assim, através da equação 47, determinou-se a incerteza expandida para o grau de confiança de cerca de 95,45%, K=2:

$$U(C) = 2 \times 17 = 34 \mu\text{S/cm}$$

6.3.4. Cartas de Controlo

Através dos resultados obtidos da precisão intermédia da amostra de efluente tratado, realizou-se a carta de controlo de indivíduos, figura 15. A média é de 2901,2, tal como o valor da linha central. O desvio-padrão é de 134,64, assim, através da equação 27, a linha de aviso superior é de 3170,47; através da equação 28 a linha de aviso inferior é de 2631,93; através da equação 29 a linha de controlo superior é de 3305,11 e através da equação 30 a linha de controlo inferior é de 2497,29.

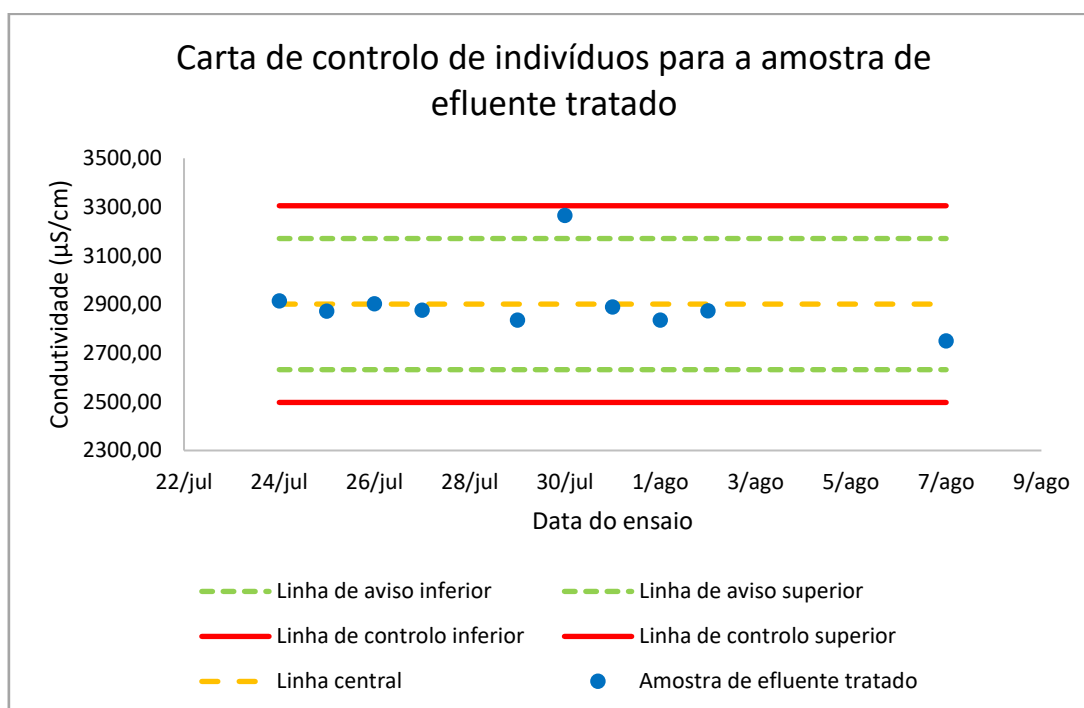


Figura 15 - Carta de controlo de indivíduos para a amostra de efluente tratado

Uma vez que todos os pontos da amostra de efluente estão dentro dos limites estabelecidos pode-se dizer que a análise está sob controlo, segundo a norma ISO 7870-2. Os resultados obtidos estão muito próximos da média, ou seja, de 2901,2, à exceção da leitura do dia 30 de julho que, apesar da amplitude dos duplicados não ser elevado a sua média em relação às leituras das amostras dos restantes dias é o mais elevado, afastando-se assim também, mais da linha central.

A carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado está elaborada na figura 16. Tal como aconteceu com os métodos anteriores, consultando a norma ISO 7870-2, através da equação 31 a linha central é igual a 151,87; a linha de aviso superior é igual a 381,56, equação 33; através da equação 32, a linha de aviso inferior é igual a 0;

através da equação 34 a linha de controlo superior é de 496,27 e a linha de controlo inferior é de 0, através da equação 35.

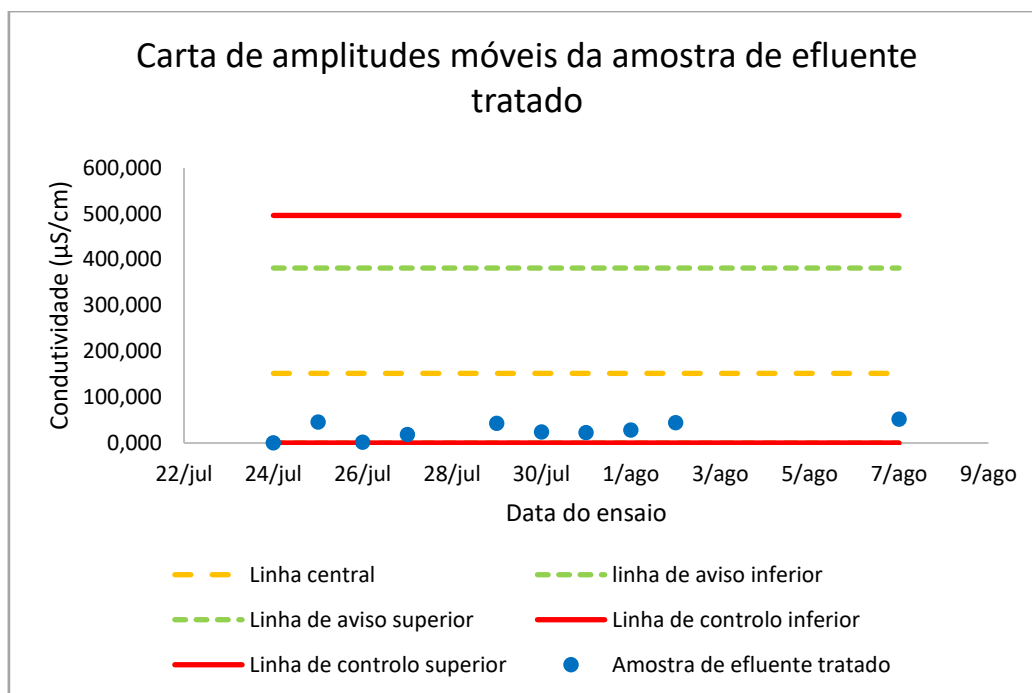


Figura 16 – Carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado

Contudo na carta de amplitudes móveis todos os pontos estão num dos lados da linha central, concluindo-se que poderá existir um erro sistemático. Contudo, as amplitudes encontram-se muito próximas ou sobre a linha de controlo inferior, revelando rigor na análise realizada.

Para a carta de controlo de indivíduos do padrão de 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$, figura 17, e utilizando os resultados obtidos da precisão intermédia, o valor da linha central é de 1425,18. O desvio-padrão é de 19,84, assim, através da equação 27, a linha de aviso superior é de 1464,85; através da equação 28 a linha de aviso inferior é de 1385,50; através da equação 29 a linha de controlo superior é de 1484,69; e através da equação 30 a linha de controlo inferior é de 1365,66.

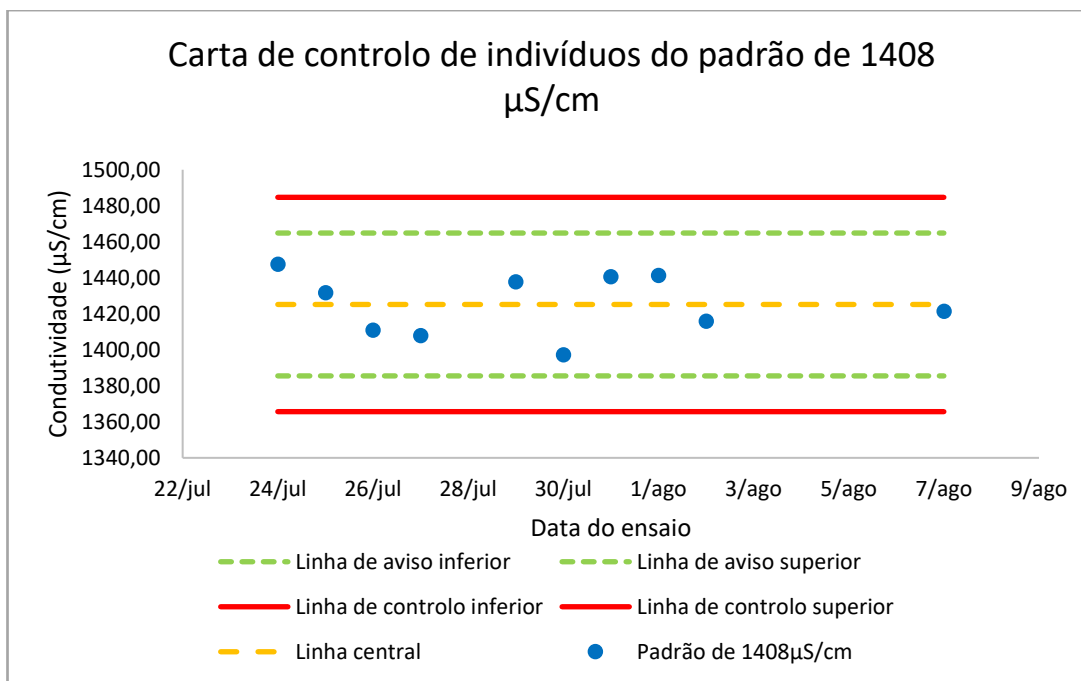


Figura 17 – Carta de controlo de indivíduos do padrão de 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Uma vez que todos os pontos da amostra de efluente estão dentro dos limites estabelecidos pode-se dizer que a análise está sob controlo, segundo a norma ISO 7870-2.

A carta de amplitudes móveis da amostra de efluente tratado está elaborada na figura 18. Tal como aconteceu com os métodos anteriores, consultando a norma ISO 7870-2, através da equação 31 a linha central é igual a 22,38; a linha de aviso superior é igual a 56,22, equação 33; através da equação 32, a linha de aviso inferior é igual a 0; através da equação 34 a linha de controlo superior é de 73,12 e a linha de controlo inferior é de 0, através da equação 35.

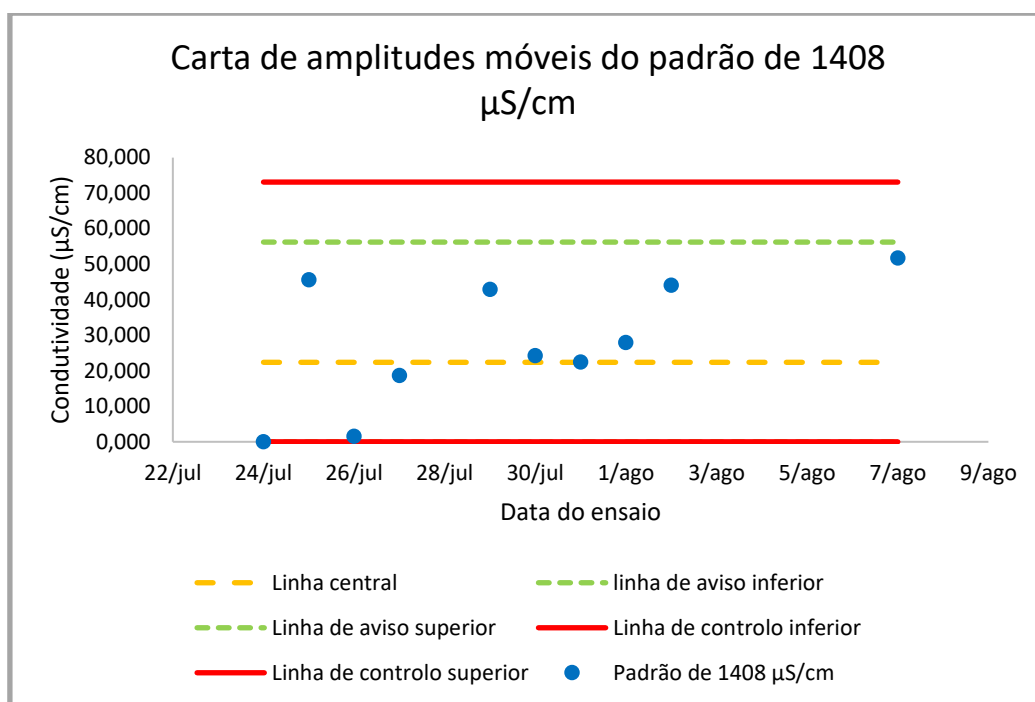


Figura 18 – Carta de amplitudes móveis do padrão de 1408 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Observa-se na carta de amplitudes móveis uma maior oscilação de resultados. Contudo, nenhum dos pontos passa para além das linhas de controlo podendo então dizer-se que o sistema está sob controlo.

7. Conclusão

Validação Indireta da Determinação da Cor

Para a validação indireta da determinação da cor conclui-se que a gama de trabalho não é a mais adequada. Em relação à reta de calibração, apesar de esta apresentar um bom coeficiente de correlação, ou seja, de 0,999 e de se verificar a existência de linearidade em todos os testes realizados, a absorvância da amostra de efluente tratado encontra-se fora da reta de calibração.

Em relação aos limiares analíticos do método, o limite de deteção é de 3,30 mg/L e o limite de quantificação é de 10 mg/L, valores muito abaixo das concentrações das amostras que se pretendem analisar.

Quando se avaliou a precisão do método, pôde-se também verificar a influência do fator dia nos resultados obtidos, bem como determinar a repetibilidade e ainda o limite de repetibilidade do mesmo. Concluindo-se que o fator dia não influencia de modo significativo nos resultados obtidos, sendo os coeficientes de variação bastante inferiores a 10%. Contudo, para o padrão de 5 mg/L o coeficiente de variação da repetibilidade é maior do que o do padrão de 100 mg/L o que poderá estar relacionado com a pequena quantidade de analito presente no padrão de menor concentração, bem como um maior número de erros aleatórios associados ao seu processo de medição.

Em relação à carta controlo de indivíduos, no que diz respeito à amostra de efluente tratado existe uma situação fora de controlo, verificando-se um erro sistemático que se pensa estar relacionado com a calibração do equipamento. Já na carta de amplitudes móveis existe um desvio-padrão muito baixo e daí os resultados obtidos se encontrarem muito próximos da linha de controlo inferior.

Relativamente à incerteza, esta foi determinada pela abordagem “passo a passo”, que se mostrou bastante trabalhosa, mas que numa fase inicial de implementação de um método onde existe pouco histórico permite um valor mais aproximado da verdadeira incerteza.

Segundo o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, ANEXO XVIII, os valores limite de emissão na descarga de águas residuais para a cor apenas se refere que esta não poderá ser visível numa diluição de 1:20. Comparando com os resultados obtidos neste estágio podemos dizer que este parâmetro cumpre com a legislação.

Futuramente seria necessário definir uma nova gama de trabalho, entre os 50 e os 500, por exemplo, podendo assim evitar-se a realização de diluições. Também seria

importante para a aplicação do método em rotina a utilização de padrões de controlo diferentes dos padrões utilizados para a reta de calibração e realizar uma análise ao declive analisando dois padrões extremos e determinar o declive, podendo realizar carta de aceitação/controlo para este parâmetro correspondente à sensibilidade.

Validação Indireta da Determinação de Sulfatos

Na validação indireta de sulfatos o limite de deteção é de 65,90 mg/L e o limite de quantificação é de 97,70 mg/L. Verifica-se que, tal com acontecia na determinação da cor os valores destes limites são muito menores do que os valores apresentados pelas amostras que se analisam em rotina.

Quando se avaliou a precisão do método e como este estudo foi realizado em diferentes dias, os resultados obtidos permitem concluir que o fator dia influencia os resultados obtidos, apesar do coeficiente de variação ser inferior a 10%.

Em relação às cartas de controlo, quer de indivíduos quer de amplitudes móveis, todos os pontos estão dentro dos limites estabelecidos concluindo-se então que o sistema está sob controlo.

Para terminar, segundo o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, ANEXO XVIII, o valor limite de emissão na descarga de águas residuais para os sulfatos é de 2000 mg/L SO_4^{2-} . Para a validação deste método os resultados obtidos variam entre os 850 e os 931 mg/L SO_4^{2-} o que mostra o cumprimento da legislação.

Validação Indireta da Determinação da Condutividade

Na validação indireta de condutividade o limite de deteção é de 0,93 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o limite de quantificação é de 1,276 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valores muito abaixo dos valores apresentados pelas amostras a analisar.

Ao avaliar a precisão do método pôde-se verificar a influência do fator dia nos resultados obtidos, concluindo-se que o fator dia não influencia significativamente os resultados obtidos, uma vez que o coeficiente de variação é inferior a 10%.

No que diz respeito às cartas de controlo, quer na de indivíduos quer na de amplitudes móveis, todos os pontos estão dentro dos limites estabelecidos concluindo-se então que o sistema está sob controlo.

No Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, ANEXO XVIII, não existem valores limite de emissão na descarga de águas residuais para a condutividade.

Futuramente seria importante a realização da avaliação direta de cada um dos métodos através da utilização de materiais de referência certificados e com o recurso a ensaios interlaboratoriais para complementar o estudo da exatidão, contudo o fator tempo não possibilitou a sua análise. O estudo da robustez também seria bastante importante pois iria permitir assinalar os principais fatores que ao sofrerem alteração iriam afetar de modo significativo o processo não levando à reprodução dos mesmos resultados ou até mesmo com o objetivo de otimizar este processo de análise, caso fosse necessário.

Importa também referir o sucesso do cumprimento dos principais objetivos propostos para este trabalho, resultado da motivação, empenho e dedicação a este estágio, complementados pelas boas condições de trabalho proporcionadas. Este estágio permitiu adquirir um nível de conhecimento e desenvolvimento pessoal indispensável a um bom desempenho de atividades futuras no mercado de trabalho.

Bibliografia

- Albuquerque, A., & Monte, H. M. (2010). Reutilização de águas residuais. Em *Série Guias Técnicos 14*. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos e Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Altrinews. (20 de Fevereiro de 2018). A Reinvenção de uma empresa centenária. *Altrinews*, nº2, pp. 24-33. Obtido de A reinvenção de uma empresa centenária: <http://www.altrinews.pt/a-reinvencao-de-uma-empresa-centenaria/>
- Barcellos, C. H., & Carvalho, A. R. (n.d). *Kurita - Soluções em engenharia de tratamento de águas*. Obtido de Tratamento biológico de efluentes: <http://kurita.com.br/index.php/artigos-tecnicos/tratamento-biologico-de-efluentes/>
- Baxter, T. E. (2017). Part 2000-Physical and aggregate properties. Em R. B. Baird, A. D. Eaton, & E. W. Rice, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: American Public Health Association.
- Caima - Indústria de Celulose S.A. (n.d). Documento interno: Instrução de operação /Condução da Lavagem.
- Caima - Indústria de Celulose S.A. (n.d). Documento interno: Instrução de operação /Digestores.
- Caima - Indústria de Celulose S.A. (n.d). Documento interno: *Processo de produção - Manual introdutório ao processo da Caima*.
- Chernicharo, C., Haandel, A., Foresti, E., & Cybis, L. (2001). Cap. I: Introdução. Em *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios* (pp. 19-31). Belo Horizonte.
- Christov, L. (1999). *Biotechnology in dissolving pulp manufacture em TAPPI Pulping Conference Proceedings*. EUA.
- CS, É. (12 de Dezembro de 2017). *Blog 2 engenheiros*. Obtido de O que é Turbidez da Água e Como ela afeta o Tratamento de Água?: <https://2engenheiros.com/2017/12/12/turbidez-da-agua/>
- Eriksson, J. (2015). Screening for important spinning parameters using design of experiment. Em *Pilot spinning of viscose staple fibre* (pp. 10-12). Projeto de Graduação em Química de Engenharia. Aditya Birla.
- Farrugia, B. (3 de Abril de 2013). Revista TAE. *Conheça como funciona uma estação de tratamento de efluentes.*: <http://revistatae.com.br/5801-noticias>
- Filho, P. B. (n.d). *Controle ambiental em fábricas de papel e celulose*, pp. 141-145.: <https://repositorio.enap.gov.br/bitstream/1/3742/1/1983%20RSP%20ano40%20v111%20n4%20Out-Dez%20p.141-146.pdf>
- Giordano, G. (n.d). *Slideshare*. Obtido de Tratamento e controle de efluentes industriais: <https://pt.slideshare.net/LiviaIostGallucci/apostila-tratamento-de-efluentes-industriais>

- Gopal, K. (2004). *Fundamentals of water and waste water*. New Delhi: A.P.H Publishing Corporation.
- Grupo Altri. (2017). *Olhando para o futuro e para uma sociedade reinventada e baseada na floresta*. Relatório de sustentabilidade 2017: http://www.caima.pt/fileManager/editor/comunicados/ALTRI_Relat_Sustentabilidade_2017.pdf
- IPAC-Instituto Português de Acreditação. (6 de Janeiro de 2015). *Avaliação da incerteza da mediação em calibração*. Caparica: Instituto Português de Acreditação.
- ISO 8467. (1993). Norma ISSO: Water quality: determination of permanganate index. Genève, Switzerland.
- Lipps, W. C. (2017). Part 4000 - Inorganic nonmetallic constituents. Em R. B. Baird, A. D. Eaton, & E. W. Rice, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: American Public Health Association.
- Marton, J. (1993). *Chemistry and Biology of Water, Air and Soil: Environmental Aspects*. Elsevier.
- Mendes, B., & Oliveira, J. S. (2004). *Qualidade da Água para Consumo Humano*. Lidel.
- Monte, H. d., Santos, M. T., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). *Cursos Técnicos: Tratamento de águas residuais - Operações e processos de tratamento físico e químico*. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos Instituto Superior de Engenharia de Lisboa Universidade da Beira Interior. Lisboa.
- Moreira, C. (junho de 2014). Revista de Ciência Elementar. *ETAR*. Volume 2 (O2): 146. Universidade do Porto
- Nagel, B., Dellweg, H., & Gierasch, L. (1992). *Glossary for chemists of terms used in biotechnology (IUPAC Recommendations 1992)*. Pure & Appl. Chem., Volume 64, Nº1, pp. 143-168. Grã Bretanha
- Piveli, R. P. (n.d). Curso: Qualidade das águas e poluição: aspetos físico-químicos. Aula 5: *Características físicas das águas: cor, turbidez, sólidos, temperatura, sabor e odor*. Engenharia de Biosistemas. Brasil. <http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Fernando/leb360/Fasciculo%205%20-%20Caracteristicas%20Fisicas%20das%20Aguas.pdf>
- Pokhrel , D., & Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater-review. Em M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, & A. Parrella, *Science of Total Environment* (pp. 37-58). Elsevier.
- Prado, E. L. (Maio de 2010). Água destinada ao consumo humano. *Riscos para a saúde humana resultantes da exposição a sulfatos*. Administração Regional de Saúde de Lisboa de Vale do Tejo: <https://www.dgs.pt/delegado-de-saude-regional-de-lisboa-e-vale-do-tejo/programas--projetos--grupos-tecnicos/saude-ambiental/aguas-para-consumo-humano/notas-tecnicas/sulfatos-pdf.aspx>
- Relacre. (2000). Guia Relacre 13. *Validação de métodos internos de ensaio em análise química*. Relacre. Associação de laboratórios acreditados de Portugal:

<http://www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/commissionsandpublications/Guia%20RELACRE%2013.pdf>

Relacre. (Setembro de 2002). Guia EURACHEM/RELACRE 1. *Exemplos de cálculos de incertezas*. Relacre. Associação de laboratórios acreditados de Portugal: http://www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/commissionsandpublications/Guia%20EURACHEM_RELACRE_1_set2002.pdf

Relacre. (Maio de 2018). Guia relacre 31. *Quantificação de incerteza de medição em ensaios químicos*. Relacre. Associação de laboratórios acreditados de Portugal: http://www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/commissionsandpublications/GuiaRELACRE%2031_VF_20180509_Disc_Pub.pdf

Ribani, M., Bottoli, C., Collins, C. H., Jardim, I. C., & Melo, L. F. (2004). *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. Química Nova. Volume 27, Nº 5. Brasil: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500017

Ribeiro, F. A., Ferreira, M. M., Morano, S. C., Silva, L. R., & Schneider, R. P. (2008). Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. Química Nova, Volume 31, Nº1. São Paulo: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100029

Ribeiro, M. C. (2010). Determinação de sulfato em água pelo método nefelométrico. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco. Campus Recife-2010.2. Curso Técnico em Química Industrial: <https://www.docsity.com/pt/determinacao-de-sulfato-na-agua/4746331/>

Sarti, A., Silva, A. J., Côrtes, R. S., & Foresti, E. (Março de 2008). Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais. Engenharia Sanitária e Ambiental. Volume 13 , Nº 1: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v13n1/a03v13n1.pdf>

Silveira, G. E. (Dezembro de 2010). Sistemas de tratamento de efluentes industriais. Trabalho de conclusão em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/35193/000792974.pdf?sequence=1>

Sixta, H. (2006). *Handbook of pulp*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH.

Sousa, E. R. (Setembro de 2001). Noções sobre qualidade da água. *Parâmetros de caracterização de uma massa de água*. Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura. Secção de Hidráulica e dos Recursos Hídricos e Ambientais. Licenciatura em Engenharia Civil. Instituto Superior Técnico. Lisboa: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779577242158/Nocoos_Qualidade_Agua_ERS.pdf

Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Gonzalo, M. R., Santonja, G. G., Roudier, S., & Sancho, L. D. (2015). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the*

- Production of Pulp, Paper and Board*. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP_revised_BREF_2015.pdf
- TAPPI. (2003). Norma TAPPI: Alkali solubility of pulp at 25°C. EUA : TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- TAPPI. (2009). Norma TAPPI: *Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp*. EUA: TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- Tavares, A. P., Xavier, A. M., & Evtuguin, D. (Janeiro de 2014). *Biotechnology*. Volume 12: Bioprocess Engineering. Capítulo 22: Biotechnology Applications in Pulp and Paper Industry. Studium Press LLC. pp. 561-581. USA: https://www.researchgate.net/publication/282876202_Biotechnology_Applications_in_Pulp_and_Paper_Industry
- Tchobanoglous, G., & Burton, F. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill Inc.,US; 3rd edition
- Woodings, C. (2001). *Regenerated cellulose fibres*. The Textile Institute. Cambridge, Reino Unido: Woodhead Publishing Limited.

ANEXO I – ISO 7870-2

Tabela auxiliar para a determinação das linhas de controlo das cartas de amplitudes móveis

Tabela 21 – Fatores para o cálculo dos limites de controlo

Observations in sub-groups of size n	Factors for control limits											Factors for centre line	
	\bar{X} Chart			s Chart				R Chart *				Using s^*	Using R^*
	A	A ₂	A ₃	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	C ₄	d ₂
2	2,121	1,880	2,659	–	3,267	–	2,606	–	3,686	–	3,267	0,7979	1,128
3	1,732	1,023	1,954	–	2,568	–	2,276	–	4,358	–	2,575	0,8862	1,693
4	1,500	0,729	1,628	–	2,266	–	2,088	–	4,698	–	2,282	0,9213	2,059
5	1,342	0,577	1,427	–	2,089	–	1,964	–	4,918	–	2,114	0,9400	2,326
6	1,225	0,483	1,287	0,030	1,970	0,029	1,874	–	5,079	–	2,004	0,9515	2,534
7	1,134	0,419	1,182	0,118	1,882	0,113	1,806	0,205	5,204	0,076	1,924	0,9594	2,704
8	1,061	0,373	1,099	0,185	1,815	0,179	1,751	0,388	5,307	0,136	1,864	0,9650	2,847
9	1,000	0,337	1,032	0,239	1,761	0,232	1,707	0,547	5,394	0,184	1,816	0,9693	2,970
10	0,949	0,308	0,975	0,284	1,716	0,276	1,669	0,686	5,469	0,223	1,777	0,9727	3,078
11	0,905	0,285	0,927	0,321	1,679	0,313	1,637	0,811	5,535	0,256	1,744	0,9754	3,173
12	0,866	0,266	0,886	0,354	1,646	0,346	1,610	0,923	5,594	0,283	1,717	0,9776	3,258
13	0,832	0,249	0,850	0,382	1,618	0,374	1,585	1,025	5,647	0,307	1,693	0,9794	3,336
14	0,802	0,235	0,817	0,406	1,594	0,399	1,563	1,118	5,696	0,328	1,672	0,9810	3,407
15	0,775	0,223	0,789	0,428	1,572	0,421	1,544	1,203	5,740	0,347	1,653	0,9823	3,472
16	0,750	0,212	0,763	0,448	1,552	0,440	1,526	1,282	5,782	0,363	1,637	0,9835	3,532
17	0,728	0,203	0,739	0,466	1,534	0,458	1,511	1,356	5,820	0,378	1,622	0,9845	3,588
18	0,707	0,194	0,718	0,482	1,518	0,475	1,496	1,424	5,856	0,391	1,609	0,9854	3,640
19	0,688	0,187	0,698	0,497	1,503	0,490	1,483	1,489	5,889	0,404	1,596	0,9862	3,689
20	0,671	0,180	0,680	0,510	1,490	0,504	1,470	1,549	5,921	0,415	1,585	0,9869	3,735
21	0,655	0,173	0,663	0,523	1,477	0,516	1,459	1,606	5,951	0,425	1,575	0,9876	3,778
22	0,640	0,167	0,647	0,534	1,466	0,528	1,448	1,660	5,979	0,435	1,567	0,9882	3,819
23	0,626	0,162	0,633	0,545	1,455	0,539	1,438	1,711	6,006	0,443	1,557	0,9887	3,858
24	0,612	0,157	0,619	0,555	1,445	0,549	1,429	1,759	6,032	0,452	1,548	0,9892	3,895
25	0,600	0,153	0,606	0,565	1,435	0,559	1,420	1,805	6,056	0,459	1,541	0,9896	3,931

* Not recommended for sample size $n > 10$.

ANEXO II – ESTUDO DA LINEARIDADE DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Apresenta-se de seguida os outputs produzidos pelo ficheiro EXCEL pré-definido para os estudos de linearidade de curvas de calibração necessários nas fases de validação dos métodos.

SUMÁRIO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>		
R múltiplo	0,999522061	
Quadrado de R	0,999044351	
Quadrado de R ajustado	0,998725801	
Erro-padrão	0,001418373	Sy ²
Observações	9	

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significância</i>
Regressão	2	0,012619	0,006309	3136,2276	8,72761E-10
Residual	6	1,21E-05	2,01E-06		
Total	8	0,012631			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor P</i>	<i>95% inferior</i>	<i>95% superior</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interceptar	1,29E-03	9,23E-04	1,40E+00	2,12E-01	-9,69E-04	3,55E-03	-9,69E-04	3,55E-03
Variável X1	1,31E-03	5,35E-05	2,45E+01	3,07E-07	1,18E-03	1,44E-03	1,18E-03	1,44E-03
Variável X2	-2,40E-07	5,16E-07	-4,65E-01	6,58E-01	-1,50E-06	1,02E-06	-1,50E-06	1,02E-06

RESULTADO RESIDUAL

Observação	Y previsto	Residuais	Residuais-padrão
1	0,001290199	-0,00129	-1,050354
2	0,007824345	0,000176	0,143001
3	0,014346492	-0,000346	-0,282079
4	0,020856639	0,002143	1,744914
5	0,027354789	-0,000355	-0,288834
6	0,040315091	0,000685	0,557586
7	0,053227397	0,000773	0,628977
8	0,066091709	-0,002092	-1,702864
9	0,129693339	0,000307	0,249653

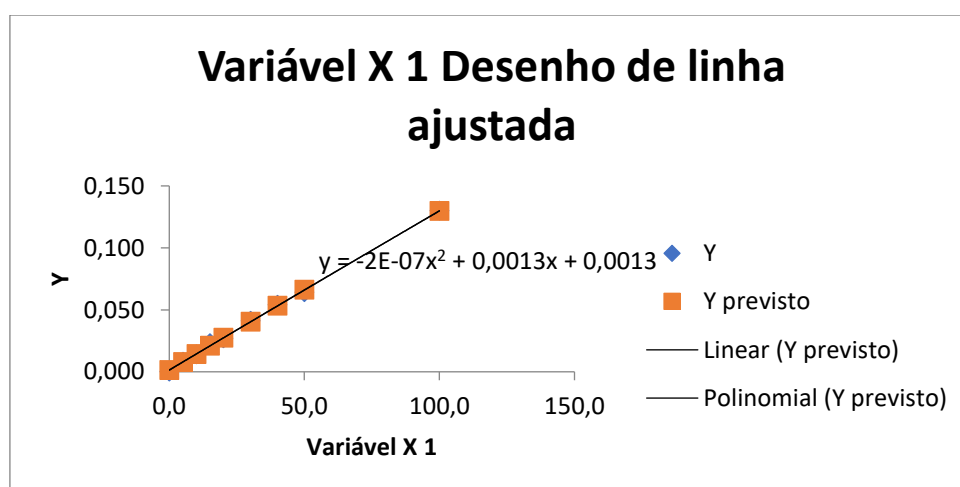


Figura 19 – Função de calibração linear

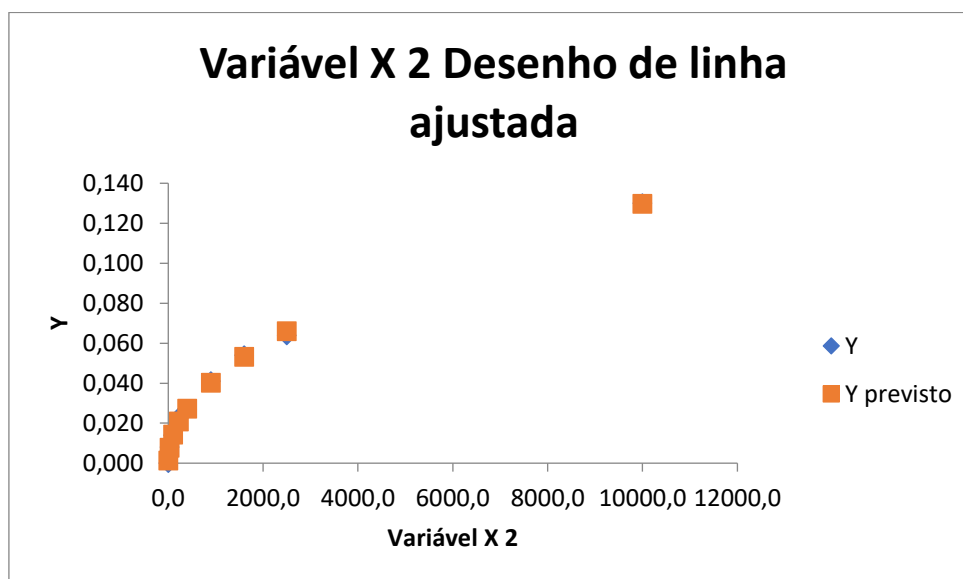


Figura 20 – Função de calibração não linear

ANEXO III - DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE AMOSTRA A UTILIZAR PARA A DETERMINAÇÃO DE SO_4^{2-}

Data do ensaio	V _{Amostra} (mL)	m cadinho (g)	m cadinho + resíduo (g)	Resíduo (g)	Resíduo (mg)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio Médias	Erro (%)	LABQU (mg/L)
17/05/2019	250	43,3914	43,8994	0,5080	508,0000	836,3712	862,63	14,08	1,63	1000
		48,1536	48,6935	0,5399	539,9000	888,8914				
	150	46,1086	46,4369	0,3283	328,3000	900,8552	876,71		1,61	
		47,4146	47,7253	0,3107	310,7000	852,5608				
18/05/2019	250	48,1549	48,5880	0,4331	433,1000	713,0558	712,89	68,05	9,55	790
		43,3908	43,8237	0,4329	432,9000	712,7266				
	150	47,4156	47,6590	0,2434	243,4000	667,8896	644,84		10,55	
		46,1106	46,3372	0,2266	226,6000	621,7904				
19/05/2019	250	43,3925	43,8495	0,4570	457,0000	752,4048	625,88	57,73	9,22	930
		44,3773	44,6806	0,3033	303,3000	499,3531				
	150	43,3042	43,5183	0,2141	214,1000	587,4904	568,15		10,16	
		42,0102	42,2102	0,2000	200,0000	548,8000				
20/05/2019	250	43,3034	43,9600	0,6566	656,6000	1081,026	1 093,79	40,09	3,67	1100
		42,0097	42,6818	0,6721	672,1000	1106,545				
	150	44,3767	44,7503	0,3736	373,6000	1025,158	1 053,70		3,80	
		43,3919	43,7863	0,3944	394,4000	1082,234				
22/05/2019	250	42,0139	42,5674	0,5535	553,5000	911,2824	932,11	33,09	3,55	900
		43,3063	43,8851	0,5788	578,8000	952,9363				

Data do ensaio	V _{Amostra} (mL)	m cadinho (g)	m cadinho + resíduo (g)	Resíduo (g)	Resíduo (mg)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Média (mg/L)	Desvio Médias	Erro (%)	LABQUI (mg/L)
22/05/2019	150	44,3804	44,7357	0,3553	355,3000	974,9432	965,20	33,09	3,43	900
		43,3987	43,7469	0,3482	348,2000	955,4608				
23/05/2019	250	42,0125	42,6165	0,6040	604,0000	994,4256	977,96	14,41	1,47	1100
		43,3059	43,8899	0,5840	584,0000	961,4976				
	150	44,3788	44,7209	0,3421	342,1000	938,7224	963,56		1,50	
		43,3940	43,7542	0,3602	360,2000	988,3888				
28/05/2019	250	42,0153	42,5831	0,5678	567,8000	934,8259	951,37	7,30	0,77	930
		43,3083	43,8962	0,5879	587,9000	967,9186				
	150	44,3840	44,7387	0,3547	354,7000	973,2968	944,07		0,77	
		43,3984	43,7318	0,3334	333,4000	914,8496				
29/05/2019	250	42,0171	42,5977	0,5806	580,6000	955,8998	960,10	39,07	4,07	890
		43,3096	43,8953	0,5857	585,7000	964,2965				
	150	44,3833	44,7333	0,3500	350,0000	960,4000	921,02		4,24	
		43,3974	43,7187	0,3213	321,3000	881,6472				
30/05/2019	250	42,0174	42,6363	0,6189	618,9000	1018,957	1 017,48	27,99	2,75	950
		43,3099	43,9270	0,6171	617,1000	1015,993				
	150	43,9830	44,3634	0,3804	380,4000	1043,818	1 045,46		2,68	
		43,3979	43,7795	0,3816	381,6000	1047,110				
31/05/2019	250	42,0185	43,0898	1,0713	1071,3000	1763,788	1 755,47	4,80	0,27	1900
		43,3104	44,3716	1,0612	1061,2000	1747,160				
	150	43,9855	44,6187	0,6332	633,2000	1737,501	1 760,28		0,27	
		43,3993	44,0491	0,6498	649,8000	1783,051				

ANEXO IV – CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO



Certificado de Calibração

Nº CL-24100CT-19 Página 2 de 2



Célula:
Código Interno -----
Nº Série 5817360191
Fabricante Mettler Toledo
Modelo Inlab 731 ISM

Ensaio de Exatidão

Temperatura [°C]	Valor padrão [$\mu\text{S/cm}$]	Leitura equip. [$\mu\text{S/cm}$]	Erro [$\mu\text{S/cm}$]	Vef	k	Incerteza \pm [$\mu\text{S/cm}$]
25,0	147,09	148,1	1,0	508	2,00	1,8
25,0	1 414,18	1 420,4	6	59	2,04	17